

Mobilisierbarkeit von Schwermetallen in frisch geschütteten Böden

Vorversuche für die Lysimeteranlage Horw/LU

Master Thesis

Author(s):

Oetjen, Lucia

Publication date:

2005

Permanent link:

<https://doi.org/10.3929/ethz-a-005121451>

Rights / license:

[In Copyright - Non-Commercial Use Permitted](#)

Mobilisierbarkeit von Schwermetallen in frisch geschütteten Böden

Vorversuche für die Lysimeteranlage Horw/LU



Diplomarbeit Bodenschutz
Lucia Oetjen
Zürich 15. Juli 2005

Betreuung:
Gerhard Furrer, ETH Zürich, Institut für terrestrische Ökologie

Inhaltsverzeichnis

| | | |
|--------|---|----|
| I | Zusammenfassung..... | 4 |
| II | Danksagung..... | 4 |
| 1 | Einleitung..... | 5 |
| 2 | Material und Methoden..... | 6 |
| 2.1 | Bodenmaterial | 6 |
| 2.2 | Säulenlysimeter..... | 7 |
| 2.3 | Analyse der Lösung | 8 |
| 2.4 | Partikelanalyse | 9 |
| 2.5 | Batchexperimente | 9 |
| 3 | Resultate..... | 10 |
| 3.1 | Charakterisierung des Bodenmaterials | 10 |
| 3.1.1 | Korngrößenverteilung..... | 10 |
| 3.1.2 | pH-Werte..... | 10 |
| 3.1.3 | Wassergehalt | 10 |
| 3.1.4 | Kalk- und Humusgehalt | 10 |
| 3.1.5 | Schwermetallgehalte | 11 |
| 3.2 | Säulenlysimeter..... | 11 |
| 3.2.1 | Wasserdurchbruch..... | 11 |
| 3.2.2 | Wasserhaushalt | 12 |
| 3.2.3 | Evaporation | 16 |
| 3.2.4 | Wassergehalt, Dichte und Sackung des Bodens | 16 |
| 3.2.5 | Partikelaustrag..... | 18 |
| 3.2.6 | Schwermetallgehalte im Regenwasser..... | 20 |
| 3.2.7 | Schwermetallgehalte im Lysimeter-Röhrenmaterial | 21 |
| 3.2.8 | Schwermetallgehalte in den Filtern | 21 |
| 3.2.9 | Schwermetallaustrag in gelöster Form..... | 21 |
| 3.2.10 | Schwermetallaustrag in partikulärer Form..... | 25 |
| 3.2.11 | Austrag der Makroanionen und -kationen..... | 28 |
| 3.3 | Batchexperimente | 33 |
| 3.3.1 | Effekte auf Kupfer | 34 |
| 3.3.2 | Effekte auf Zink | 36 |
| 3.3.3 | Effekte auf Blei | 38 |
| 4 | Diskussion..... | 41 |
| 4.1 | Bodenmaterial | 41 |
| 4.2 | Säulenlysimeter..... | 41 |
| 4.2.1 | Wasserhaushalt | 41 |
| 4.2.2 | Partikelaustrag..... | 44 |
| 4.2.3 | Schwermetallaustrag | 45 |
| 4.2.4 | Austrag von Makroanionen und -kationen | 56 |
| 4.3 | Batchexperimente | 59 |
| 4.3.1 | Verhalten von Kupfer | 59 |
| 4.3.2 | Verhalten von Zink | 59 |
| 4.3.3 | Verhalten von Blei | 60 |
| 5 | Erkenntnisse für die Lysimeteranlage Horw..... | 61 |

| | | |
|-------|---|----|
| 5.1 | Regenmenge und Volumen | 61 |
| 5.2 | Evaporation | 61 |
| 5.3 | Partikelaustrag | 62 |
| 5.4 | Schwermetallaustrag | 62 |
| 5.4.1 | Gelöst | 62 |
| 5.4.2 | Partikulär | 63 |
| 6 | Ausblick | 66 |
| 7 | Weiterführende Literatur | 68 |
| 8 | Anhang | 69 |
| 8.1 | Bodenmaterial | 69 |
| 8.1.1 | Korngrößenverteilung des Bodenmaterials | 69 |
| 8.1.2 | pH-Werte | 69 |
| 8.1.3 | Kalk- und Humusgehalt | 69 |
| 8.1.4 | Schwermetallgehalte | 70 |
| 8.2 | Säulenlysimeter | 70 |
| 8.2.1 | Masse der Säulenlysimeter | 70 |
| 8.2.2 | Zusammensetzung des künstlichen Regens | 71 |
| 8.2.3 | Probenbezeichnung und Probenmenge | 72 |
| 8.2.4 | Wasserhaushalt der Säulenlysimeter | 73 |
| 8.2.5 | Partikelaustrag | 75 |
| 8.2.6 | Bestimmung des durchschnittlichen Wassergehaltes der Filter | 78 |
| 8.2.7 | Schwermetallgehalte der ausgeflossenen Lösungen | 79 |
| 8.2.8 | Schwermetallgehalte der Partikelproben | 82 |
| 8.2.9 | Anionen-Kationen-Bilanz | 85 |
| 8.3 | Batchexperimente | 88 |
| 8.3.1 | Kupfer | 88 |
| 8.3.2 | Zink | 89 |
| 8.3.3 | Blei | 90 |
| 8.4 | Hochrechnungen für die Lysimteranlage Horw | 91 |
| 8.5 | Ursprüngliches Konzept der Diplomarbeit | 91 |
| 8.5.1 | Fragestellung | 91 |
| 8.5.2 | Zeitraum | 91 |
| 8.5.3 | Ort | 91 |
| 8.5.4 | Vorgehen | 91 |
| | Teil A: Auswaschung von Partikeln aus dem Boden | 92 |
| | Teil B: Veränderung der Mobilität von Schwermetallen | 93 |
| 8.5.5 | Benötigtes Material | 94 |

I. Zusammenfassung

Von vielen umfangreichen Bauvorhaben, bei denen grosse Kubaturen an Bodenmaterial anfallen, welche über den gesetzlich vorgegebenen Grenzwerten zur Wiederverwertung liegen, muss Deponievolumen in Anspruch genommen werden. Schon jetzt kann von einigen Deponien nicht mehr jeder Aushub angenommen werden. Da dieses nicht unbegrenzt vorhanden ist, wird sich dort mit der Zeit ein Konflikt einstellen. Weil bei gewissen Voraussetzungen kein Schwermetallaustrag aus dem Material festzustellen ist, könnte es für bestimmte Verwendungszwecke nützlich eingesetzt werden. Dabei muss allerdings die Sicherheit der Umwelt und des Grundwassers vor Auswaschungen gewährleistet sein.

Die in dieser Arbeit durchgeführten Säulenversuche stellen Vorversuche für die Versuchsanordnung und Durchführung der Lysimeteranlage Horw in Luzern dar. Anhand der Durchflussversuche in den Säulenlysimetern konnte festgestellt werden, dass der Partikelaustrag äusserst gering ist und keine Verstopfung der Leitungen befürchtet werden muss. Zudem konnte statiert werden, dass der partikuläre Schwermetallaustrag, also die Auswaschung von Kupfer, Zink und Blei in Partikeln, gegenüber dem gelösten Austrag im Perkolat vernachlässigbar ist. Die Werte der gelöst ausgetragenen Schwermetalle liegen alle über den Richtwerten der VBBo. Vor allem der Kupferaustrag reagiert stark auf die durch das Umlagern veränderten Bedingungen und zeigt ein interessantes Auswaschverhalten. In der Anfangsphase des Experimentes zeigt auch Zink einen durch die besonderen Bedingungen hervorgerufenen erhöhten Austrag.

Die Bilanz des Wasserhaushaltes gibt Aufschluss über das Speichervolumen des Bodenmaterials sowie über das Porenvolumen und deren Grössenverteilung.

Sowohl die Anionen-Kationen-Bilanz hat weitere Aufschlüsse über das Austragsverhalten der Schwermetalle geliefert, als konnten auch Aussagen über das besondere Auswaschverhalten von Nitrat und Ammonium unter den gegebenen Laborbedingungen gemacht werden.

Die durchgeführten Batchversuche geben eine Übersicht über den Einfluss verschiedener Verhältnisse von Bodenmaterial zum Lösungsvolumen. Zudem konnte der Einfluss einer organischen Säure auf das Löslichkeitsverhalten gezeigt werden. Als Resultat kann gesagt werden, dass der Kupferaustrag nur geringfügig vom Lösungsvolumen und gar nicht von der Konzentration der organischen Säure abhängt. Die Lösung von Zink und Blei allerdings ist von beidem abhängig.

Die Hochrechnungen für die Lysimeteranlage Horw sind zusätzlich zu den schon berücksichtigten noch von anderen Faktoren abhängig und in diesem Sinne nur als Orientierungsgrössen zu verstehen.

II. Danksagung

Für die Unterstützung im Labor, den Bau der Säulen und die hilfreichen Diskussionen danke ich Anna Grünwald, Björn Studer, Martin Keller und Werner Attinger.

Für die Betreuung der gesamten Arbeit möchte ich mich bei Gerhard Furrer bedanken.

1 Einleitung

In dieser Diplomarbeit wurden Vorversuche für die Lysimeter-Anlage in Luzern durchgeführt. Sie baut auf der Vertiefungsblock-Arbeit über die Wiederverwertung von schadstoffbelastetem Bodenmaterial auf, in der die Eignung von Bodenmaterial für eine Untersuchung in der Lysimeter-Anlage Horw (LU) geprüft wurde. Die Experimente haben Informationen generiert, die zum besseren Verständnis der Abläufe in der Lysimeter-Anlage beitragen sollen. Diese sowohl physikalischen als auch chemischen Erkenntnisse können die Instrumentierung, die Planung des Ablaufes, sowie die Durchführung des Langzeitversuches in Horw beeinflussen.

Bei Bauvorhaben fallen häufig grosse Kubaturen an verschmutzten Boden an. In einigen Fällen handelt es sich dabei um Altlasten. Die Definition einer Altlast lautet: „Altlasten sind mit Schadstoffen belastete Standorte von Ablagerungen, Anlagen und Unfällen, für die nachgewiesen ist, dass sie zu schädlichen oder lästigen Einwirkungen auf die Umwelt führen, oder bei denen die Gefahr besteht, dass solche Einwirkungen entstehen. Zu den Altlasten gehören auch die sich an diesen Standorten befindlichen, mit Schadstoffen belasteten Feststoffe wie Bausubstanz, Boden und Untergrund.“¹ In den meisten Fällen müssten solche Materialien deponiert werden, weil die gesetzlich vorgeschriebenen Konzentrationswerte für Schwermetalle überschritten werden. Dies beansprucht enorme Deponievolumina, die langfristig nicht vorhanden sind. Bei vielen Bodenmaterialien ist aber kein Austrag in die Umwelt zu befürchten, da gewisse Voraussetzungen dazu fehlen. Dies kann anhand einer Lysimeteranlage festgestellt werden. Auch lassen sich gewisse Parameter verändern, die zu einem erhöhten Austrag oder einer Immobilisierung führen können. Informationen über den Sinn und Zweck einer solchen Einrichtung, über bereits bestehende Lysimeteranlagen und die Anlage in Horw im Speziellen, sowie über das verwendete Bodenmaterial sind der oben erwähnten VTB-Arbeit² zu entnehmen.

In dieser Diplomarbeit sollen die Schwermetallausträge sowohl in gelöster als auch in partikulärer Form erfasst werden, um Abschätzungen machen zu können, wie hoch die Konzentration im Ausfluss der Lysimeteranlage Horw sein könnte. Damit kann vorausgesagt werden, ob das ausgeflossene Wasser einer Reinigung zugeführt werden muss oder ob es ohne Behandlung mit dem Meteowasser abgeleitet werden kann. Um den partikulären Schwermetallaustrag bestimmen zu können, muss der Partikelaustrag analysiert werden. Auch Parameter des Wasserhaushaltes, die für die Sackung des Materials, die Evaporation und das Speichervermögen des Materials von Bedeutung sind, können aufgrund von Experimenten in den Säulenlysimetern abgeschätzt werden.

Die durchgeführten Batchversuche zeigen den Einfluss verschiedener Volumenverhältnisse auf das Auswaschverhalten der untersuchten Schwermetalle. Dies kann Aufschlüsse über den Austrag bei Starkniederschlägen geben. Auch der Einfluss der organischen Salicylsäure auf das Lösungsverhalten der Metalle, wird anhand der unterschiedlich stark eingesetzten Konzentrationen festgestellt.

¹ Altlasten-Glossar BUWAL (1995).

² Wiederverwertung von schadstoffbelastetem Bodenmaterial. VTB-Arbeit WS 04/05, Schluep A., Oetjen L.

2 Material und Methoden

2.1 Bodenmaterial

Das verwendete Bodenmaterial stammt vom Mittelstreifen der ehemaligen Autobahn N2, der jetzigen A2. Es wurde 1996 ausgehoben und seitdem in vier Haufen unüberdacht gelagert. Eine Charakterisierung des Materials findet man in der VTB Arbeit WS 04/05³, in welcher es als Standort Autobahn analysiert wurde. Einige Analysen wurden nochmals durchgeführt und sind im Teil Resultate dargestellt.

Beim Holen des Materials fiel auf, dass es von den vorhergegangenen Regenfällen sehr nass war. Daher fiel es schwer, es auf 10 mm zu sieben, um den hohen Skelettanteil, der gut von Auge sichtbar war, abzutrennen. Die Proben sind entsprechend den Haufen, aus denen sie genommen wurden, nummeriert von 1 bis 4 (von links nach rechts) und wurden von beiden Seiten der Haufen an verschiedenen Stellen genommen (Bild 1).



Bild 1: Ansicht der Haufen 1 bis 4 von links nach rechts.

Während der Diplomarbeit wurden die Haufen umgelagert und wahrscheinlich etwas mit Unterbodenmaterial verdünnt (Bild 2), was aber nicht ins Gewicht fallen sollte.



Bild 2: Haufen nach der Umlagerung.

³ Wiederverwertung von schadstoffbelastetem Bodenmaterial, VTB-Arbeit WS 04/05.

Die vorhandenen 20 – 30 m³ Bodenmaterial reichen nur knapp für die Befüllung von 2 Lysimeterbecken, wenn kein Unterboden eingebaut wird.

Das verwendete Bodenmaterial wurde anhand von Röntgenfluoreszenz (XRF) auf seine Schwermetallgehalte hin untersucht (Methodensammlung Systempraktikum⁴). Der Wassergehalt wurde durch Trocknen im Ofen bestimmt. Die Bestimmung des Kalkgehaltes erfolgte mit einem Calcimeter, wobei die Bodenprobe mit 10% Salzsäure behandelt wurde und dann das entwichene CO₂ gemessen wurde. Die organische Substanz wurde mit einem Oxidationsmittel nass verascht. Die Korngrössenanalyse wurde nach der Pipettenmethode ermittelt (alle Analysen nach Methodensammlung Systempraktikum⁵, wenn nicht anders angegeben). Es wurden von jedem Haufen zwei Proben nach je 84 Sekunden und nach 2 Stunden durchgeführt.

2.2 Säulenlysimeter

Die Durchlaufversuche wurden in Säulenlysimetern ausgeführt. Diese bestehen aus einem Standrohr, das am unteren Ende von einem Drainagerohr durchstossen wird. Das Drainagerohr ist mit Quarzsand umgeben. Diese Packung übersteigt das Drainagerohr oben um 2 cm. Die ganze Vorrichtung steht auf einem Gestell. Das durch das Drainagerohr ausgeflossene Wasser wird in einem Behälter aufgefangen. (Masse im Anhang 8.2.1)

Die Bewässerung erfolgte anhand einer peristaltischen Pumpe. Diese pumpt durch Schläuche, welche durch kleine Löcher in die Säule hineingelangen, Regenwasser auf das Bodenmaterial (Bild 3). Das Material wurde von einem ca. 2 cm dicken Kunststoffflies abgedeckt, um den Aufprall des Tropfens zu mindern und das Wasser auf die gesamte Fläche zu verteilen. Das obere Ende der Säule wurde mit einem Pfannendeckel abgedeckt, um die Evaporation zu vermindern. Die Sammelkanister wurden periodisch geleert und beprobt. Sowohl das beregnete Wasser, als auch die Perkolatmenge wurden festgehalten. Das Regenwasser entsprach einer definierten Zusammensetzung (Tabelle 36) und wurde in einem 25 Liter Kanister bereit gestellt (Bild 4).



Bild 3: Säulenlysimter von oben mit dem Einlass des Pumpenschlauches zur Beregnung und das Kunststoffflies (gelb) auf dem Bodenmaterial.

⁴ Methodensammlung Systempraktikum Methoden Bodenchemie SS 2003, I. Christl.

⁵ Methodensammlung Systempraktikum 2003, B. Nowack.



Bild 4: Säulenlysimeter mit den drei Säulen, dem Regenkanister (links), den drei Sammelkanistern, der peristaltischen Pumpe und dem Tropfenzähler.

2.3 Analyse der Lösung

Das in Sammelkanistern gesammelte Perkolat wurde mit einem 0.45 μm Cellulose-Acetat-Filter mit Unterdruck filtriert. Vom Filtrat wurden Proben zur Schwermetall-Kationen- und Anionenanalyse genommen. Diese wurden mittels der folgenden Analyse-Geräten durchgeführt:

- ICP-OES: Varian Vista-MPX CCD Simultaneous ICP-OES. Für Kupfer wurde die Wellenlänge 324.754, für Zink 213.857, für Kalzium 396.847, für Kalium 766.491, für Magnesium 279.553 und für Natrium 589.592 benutzt.
- AAS Graphitrohr: Varian AA Spectro 300 mit GTA 96 (Graphite Tube Atomizer) für Blei.
- Ionenchromatographie (IC): Dionex IC 20 Ion Chromatograph, Eluent: Kaliumhydroxid (Serial No. 040912377018).

Zudem wurde der pH-Wert mittels einer H^+ -selektiven Glaselektrode im Perkolat gemessen (Methodensammlung⁶). Das Filtrat wurde gekühlt aufbewahrt, die Proben für die Ionenchromatographie eingefroren.

⁶ Methodensammlung Systempraktikum 2003, B. Nowack.

2.4 Partikelanalyse

Die Filtration wurde stets mit zwei identischen, übereinander liegenden Filtern ausgeführt. Der a Filter (oben) wurde von der Suspension durchflossen und hielt die Partikel zurück, der b Filter (unten) wurde nur vom Perkolat durchflossen.

Anschliessend wurden die Filter bei 45° Celsius während 48 h getrocknet und zurückgewogen. Der anfängliche Wassergehalt der Filter wurde durch einen errechneten Durchschnittswert einbezogen (Anhang 8.2.6).

Weiter wurden die Filter mit den Partikeln mittels Mikrowelle aufgeschlossen. Dieser Aufschluss wurde im ICP-OES (Varian Vista-MPX CCD Simultaneous ICP-OES) und im AAS mit Graphitrohr (Varian Spectro 300) auf Blei, Zink und Kupfer sowie Calcium, Kalium, Magnesium und Natrium analysiert.

2.5 Batchexperimente

Die Batchversuche wurden in Nalgene-Zentrifugen-Gläsern durchgeführt. Dabei wurden je 14 g Bodenmaterial mit unterschiedlichen Lösungs-zusammensetzungen und -volumen (Tabelle 1) gemischt und 2.5 h auf der Stufe 100 U/min geschüttelt. Anschliessend wurden die Proben bei 1000 U/min während 5 Minuten zentrifugiert. Nach diesem Vorgang wurde 80% der Lösung abgeschüttet und durch neue Lösung mit der gleichen Zusammensetzung ersetzt.⁷ Es wurden 3 Wiederholungen durchgeführt.

Von der Lösung wurden 10 ml durch einen 0.45 µm Filter gefiltert. Dieses Filtrat wurde mittels ICP-OES (Varian Vista-MPX CCD Simultaneous ICP-OES) und im AAS (Varian Spectro 300) mit Graphitrohr auf seine Schwermetallgehalte hin analysiert.

Tabelle 1: Auflistung der durchgeführten Batch-Versuche mit dem jeweiligen pH-Wert, der Salz- und Salicylsäurekonzentration ($C_7H_6O_3$ = Salicylsäure), dem Lösungsvolumen sowie der jeweiligen

| | pH | NaCl | $C_7H_6O_3$ | Regenwasser | Bodenmaterial |
|----|-----|------|-------------|-------------|---------------|
| | | [mM] | [mM] | [ml] | [gr] |
| 1 | 4.5 | 1 | 1 | 140 | 14 |
| 2 | 4.5 | 1 | 10 | 140 | 14 |
| 3 | 4.5 | 1 | 1 | 70 | 14 |
| 4 | 4.5 | 1 | 10 | 70 | 14 |
| 5 | 4.5 | 1 | 1 | 280 | 14 |
| 6 | 4.5 | 1 | 10 | 280 | 14 |
| 7 | 4.5 | 1 | 1 | 35 | 14 |
| 8 | 4.5 | 1 | 10 | 35 | 14 |
| 9 | 4.5 | 0 | 0 | 35 | 14 |
| 10 | 4.5 | 0 | 0 | 70 | 14 |
| 11 | 4.5 | 0 | 0 | 140 | 14 |
| 12 | 4.5 | 0 | 0 | 280 | 14 |

Bodenmasse.

⁷ Nicht nach Zeien H. und Brümmer G.W. in Chemische Extraktion zur Bestimmung von Schwermetallbindungsformen in Böden. Mitt. Dtsch. Bodenk. Ges. 1989.

3 Resultate

3.1 Charakterisierung des Bodenmaterials

3.1.1 Korngrößenverteilung

Die Verteilung der Korngrößen ist Tabelle 2 zu entnehmen.

Tabelle 2: Korngrößenverteilung des Bodenmaterials. Die Nummern beziehen sich auf die Haufen, der Mittelwert ist aus den Haufen 1 bis 4 berechnet und die letzte Zeile charakterisiert die Mischung aller 4 Haufen im gleichen Verhältnis.

| Haufen | Ton | Schluff | Sand | Bodentextur |
|--------------------------------|-------|---------|-------|---------------|
| 1 | 15.5% | 24.5% | 60.1% | |
| 2 | 17.4% | 23.4% | 59.2% | |
| 3 | 18.2% | 25.5% | 56.4% | |
| 4 | 15.7% | 21.2% | 63.1% | |
| Mittelwert (1 bis 4) berechnet | 16.7% | 23.6% | 59.7% | sandiger Lehm |
| Mischung gemessen | 20.1% | 26.1% | 53.9% | sandiger Lehm |

Die Standardabweichung aller 4 Ton-Werte beträgt 1.8%, die der Schluff-Werte 1.9% und die des Sandes 3.4% (Anhang 8.1.1).

3.1.2 pH-Werte

Die gemittelten Werte der dreifachen pH-Messung sind in Tabelle 3 zu sehen.

Tabelle 3: pH-Werte der 4 Haufen und der Mischung.

| Haufen | 1 | 2 | 3 | 4 | Mischung |
|---------|------|------|------|------|----------|
| pH-Wert | 7.22 | 7.19 | 7.15 | 7.15 | 7.26 |

Die pH-Werte liegen alle zwischen 7.15 und 7.26 um den Mittelwert 7.19 mit einer Standardabweichung von 0.05.

3.1.3 Wassergehalt

Der Wassergehalt der Mischung betrug nach 10 Tagen Trocknung im Raum bei einer relativen Luftfeuchtigkeit von 30% und einer Temperatur von 22°Celsius 24.3 Gewichts-%.

3.1.4 Kalk- und Humusgehalt

Der Kalkgehalt des Bodens liegt bei 13.6%. Der Humusgehalt beträgt 1.96% (Anhang 8.1.3).

3.1.5 Schwermetallgehalte

Die Schwermetallgehalte der auf 2 mm gesiebten Haufenproben können aus Tabelle 4 entnommen werden.

Tabelle 4: Schwermetallgehalte der vier Haufen und der verwendeten Mischung.
Erklärung des Farbcodes: grün: Wert liegt unter Richtwert, blau: über Richtwert unter Prüfwert, rot: über Prüfwert.

| | 1 | 2 | 3 | 4 | Mischung |
|-------------------|-------|-------|-------|-------|----------|
| Cu [mg/kg] | 64.5 | 65.2 | 36.7 | 44.6 | 52.7 |
| Zn [mg/kg] | 690.4 | 663.0 | 319.3 | 330.4 | 500.7 |
| Pb [mg/kg] | 710.9 | 683.0 | 212.7 | 260.3 | 466.5 |

Es fällt auf, dass die Haufen 1 und 2 fast gleiche Gehalte aufweisen und auch die Haufen 3 und 4. Haufen 1 und 2 sind am stärksten mit Blei belastet, Haufen 3 und 4 mit Zink. Die Gehalte an Kupfer weisen bei allen 4 Haufen die tiefsten Werte von den drei Metallen auf.

Alle Haufen überschreiten die Richtwerte der VBBo (Tabelle 5), für Zink und Blei sogar auch die Prüfwerte. Einzig der Haufen 3 unterschreitet den Richtwert des Kupfers. Haufen 1, 2 und 4 liegen mit Kupfer-Gehalten von 44.6 bis 65.2 mg/kg über dem Richtwert, aber noch deutlich unter dem Prüfwert.

Tabelle 5: Prüf- und Richtwerte aus der VBBo.

| | Kupfer | Zink | Blei |
|--------------------------|--------|------|------|
| Richtwert [mg/kg] | 40 | 150 | 50 |
| Prüfwert [mg/kg] | 150 | | 200 |

Eine Überschreitung des Richtwertes bedeutet, dass die Bodenfruchtbarkeit nicht mehr langfristig gewährleistet ist. Der Prüf- und der Sanierungswert beziehen sich auf den Grad der konkreten Gefährdung von Menschen, Tieren und Pflanzen. Als Konsequenz einer Überschreitung des Prüfwertes wird die Nutzung eingeschränkt, des Sanierungswertes die Nutzung verboten.

Die Mischung der vier Haufen in gleichen Verhältnissen überschreitet die Prüfwerte der beiden Metalle Zink und Blei. Der Kupfer-Gehalt liegt zwischen Richt- und Prüfwert.

3.2 Säulenlysimeter

3.2.1 Wasserdurchbruch

Der Start der Beregnung der Säule 1 erfolgte am 15.4.05 um 15:25 Uhr. Der erste Tropfen wurde am 16.4.05 um 11:40 Uhr, also nach 20.25 Stunden drainiert (Bild 5). Mit der zweiten Säule wurde zeitversetzt begonnen und zwar am 18.4.05 um 15:00 Uhr. Hier erfolgte der Durchbruch am 19.4.05 um 10:54, also nach 19 Stunden und 54 Minuten. Die Durchlaufzeit der Säule 3 dauerte vom 19.4.05 16:00 Uhr bis 20.4.05 12:15 Uhr, der erste Ausfluss brauchte also auch 20.25 Stunden.



Bild 5: Tropfenzähler und erste Probe der Säule 1. Eine gelbliche Trübung im Perkolat ist gut zu erkennen.

3.2.2 Wasserhaushalt

Sowohl der Wasserdampfdurchlass mit $0.9 - 1 \text{ g}/(\text{m}^2 \cdot \text{d})$ ⁸ durch das Standrohr, als auch die Wasseraufnahme von 0.01 % des Rohrgewichtes durch das Rohrmaterial (HDPE) kann vernachlässigt werden.

Man kann in Diagramm 1 erkennen, dass die Beregnungs-Kurve, also der Einfluss am Anfang steiler steigt, als die Kurve des Ausflusses. Dies zeigt die in dieser Phase besonders grosse Speicherung. Später gleichen sich die beiden Kurven an, sodass die Menge des gespeicherten Wassers in etwa gleich bleibt.

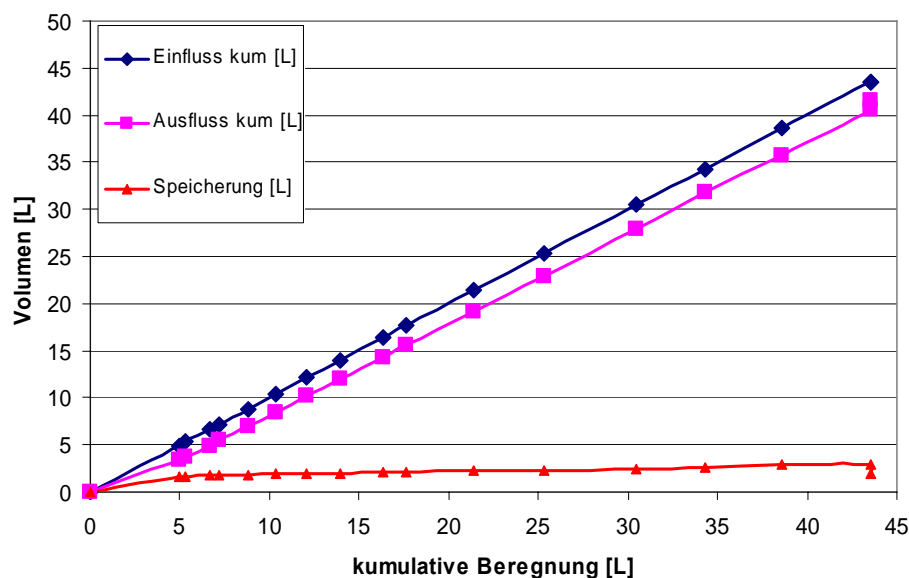


Diagramm 1: Wasserhaushalt mit kumulativer Beregnung, kumulativem Ausfluss, also Perkolat und Speicherung der Säule 1. Bis zum Beregnungsstop nach 43.5 Litern wurde mit einer konstanten Rate von 4.76 mm/h oder 78.1 ml/h bewässert.

⁸ Angabe des Herstellers bei einer Foliendicke von 40 µm und einer Temperatur von 25°.

Nach 568 Stunden wurde die Beregnung eingestellt und die Säule trocknen gelassen, sodass sich die Feldkapazität einstellen konnte. Dementsprechend ist die Speicherung im Boden in dieser Phase rückläufig.

Es wurden 43.5 Liter beregnet, wovon 41.5 Liter wieder ausgeflossen sind. Die maximale Speicherung betrug 2.96 Liter. Davon sind 0.95 Liter nach Abschluss der Beregnung wieder drainiert worden (Diagramm 2). Es dauerte 216 h bis der letzte Tropfen nach dem Beregnungsstop aus dem Drainagerohr geflossen ist.

In Diagramm 2 kann man die deutliche Zunahme des gespeicherten Wassers während den ersten 50 Stunden sowie den Rückgang der Speicherung nach Beendigung der Beregnung sehen. Während der maximalen Speicherung werden fast 3 L Wasser zusätzlich zum Anfangszustand gespeichert, nach Abschluss der Beregnung geht das Speichervolumen wieder um einen Liter auf 6.1 Liter, also 2 zusätzliche Liter zurück.

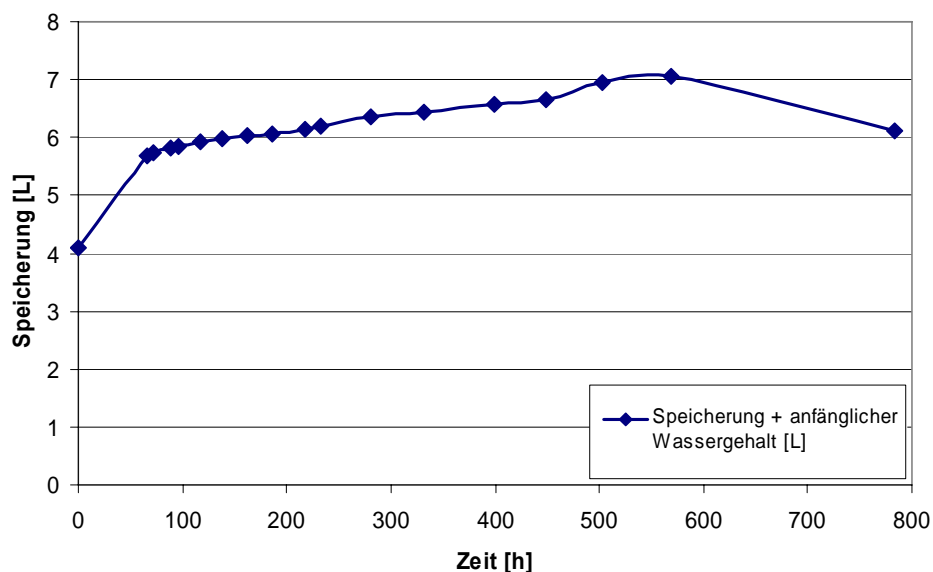


Diagramm 2: Speicherung des Regenwassers im Boden der Säule 1 zusätzlich zu den schon vorhandenen 4.1 L. Die Kurve entspricht derjenigen der Speicherung in Diagramm 1 zuzüglich des anfänglichen Wassergehaltes von 4.1 Litern.

Der Wasserhaushalt der Säule 2 zeigt ein ähnliches Bild wie derjenige von Säule 1 (Diagramm 3).

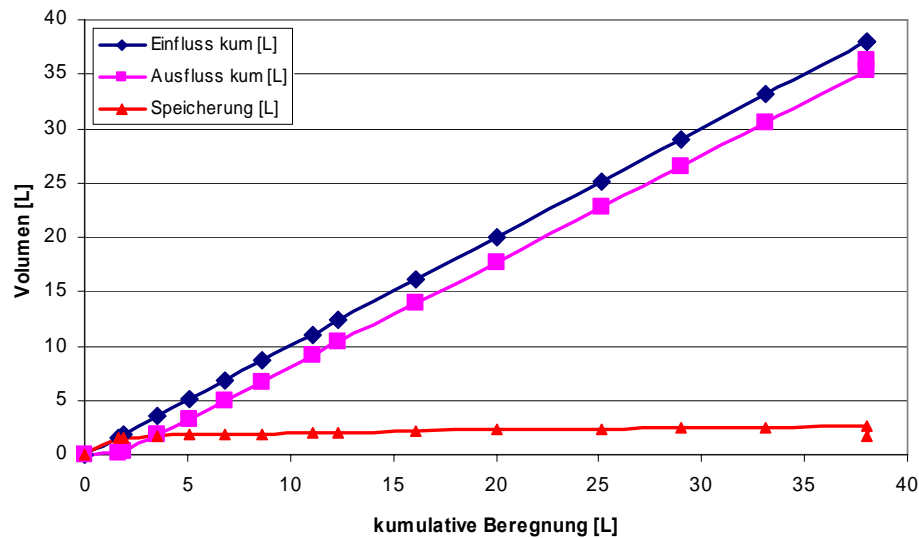


Diagramm 3: Wasserhaushalt der Säule 2.

Die Speicherung erreichte mit 6.71 L ein Maximum und ging nach Ende der Beregnung wieder auf 5.8 L zurück (Diagramm 4). Insgesamt wurde die zweite Säule 496 Stunden beregnet. In dieser Zeit flossen 38 Liter in die Säule und 35.4 davon wieder aus. Der letzte, knappe Liter floss in den 219 Stunden nach Abschluss der Beregnung aus.

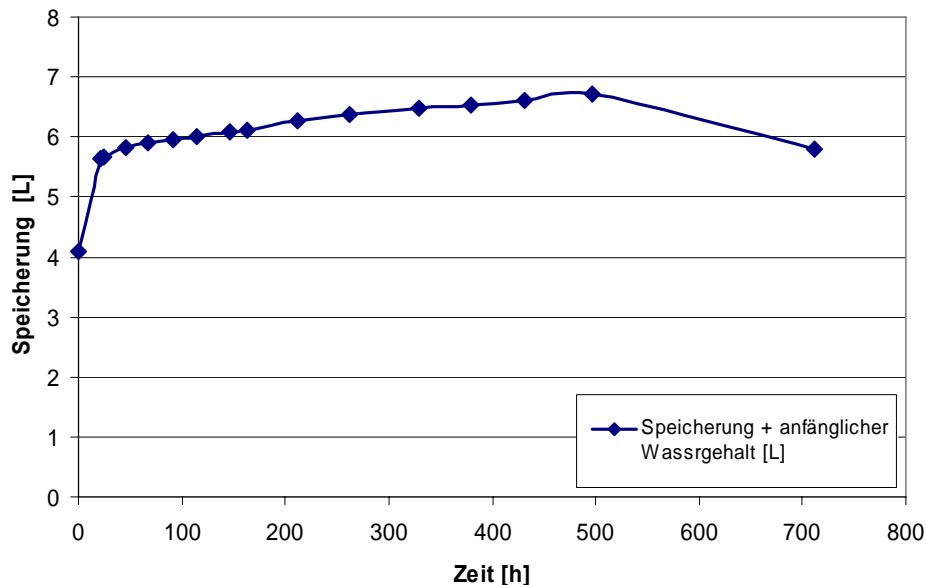


Diagramm 4: Kumulative Speicherung des Regenwassers im Boden der Säule 2. Die Kurve entspricht derjenigen in Diagramm 3 zuzüglich des anfänglichen Wassergehaltes.

Der Wasserhaushalt der Säule 3 zeigt wieder ein ähnliches Bild wie die beiden anderen Säulen (Diagramm 5). In der Speicherkurve ist bei 5 Litern ein leichter Knick zu erkennen.

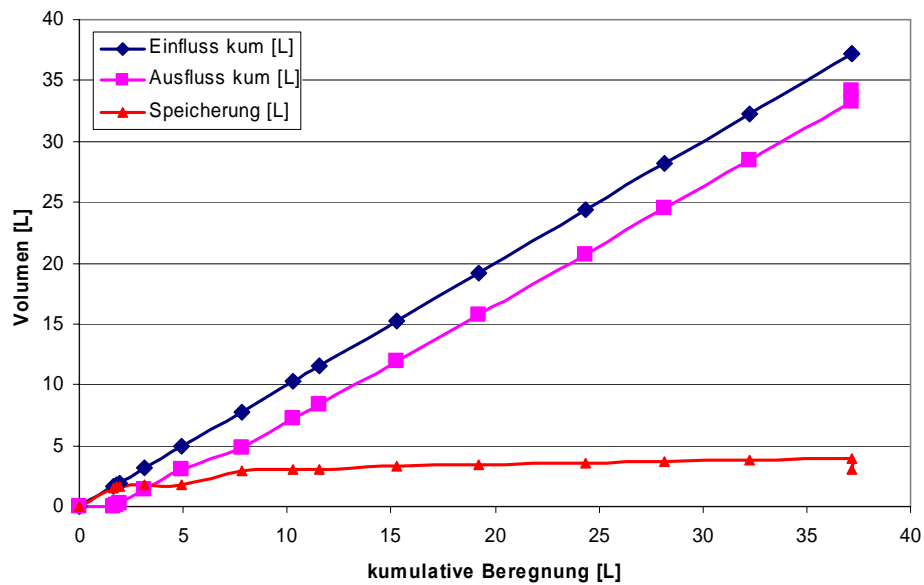


Diagramm 5: Wasserhaushalt der Säule 3.

Die Speicherung geht von 8 Litern im Maximum auf 7.2 zurück. Es wurde 474 Stunden mit insgesamt 37.2 Litern beregnet, davon wurden 34.1 L wieder drainiert (Diagramm 6).

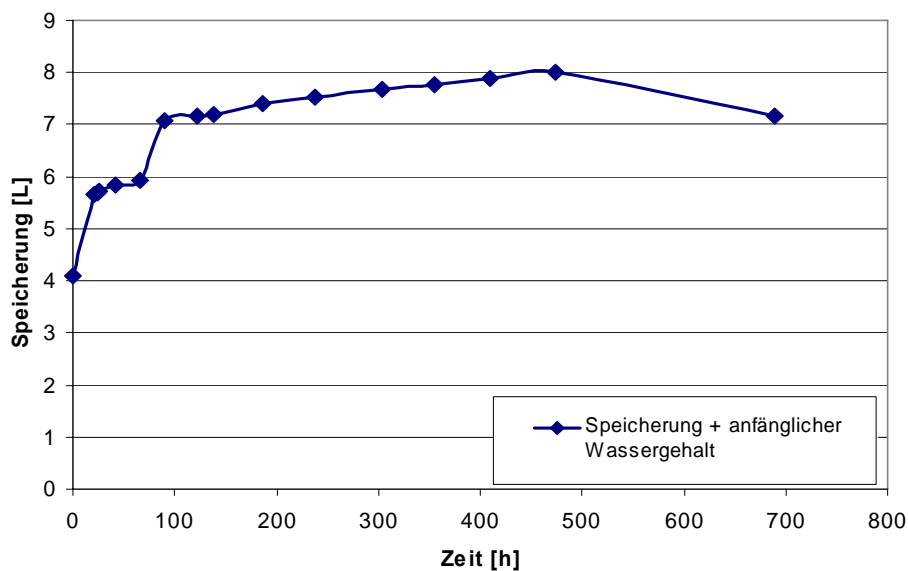


Diagramm 6: Kumulative Speicherung des Regenwassers im Boden der Säule 3. Die Kurve entspricht derjenigen in Diagramm 5 zuzüglich des anfänglichen Wassergehaltes.

3.2.3 Evaporation

Da die Säulen während des Versuches an der oberen Öffnung mit einem Pfannendeckel abgedeckt waren und die Drainagerohre unten mit Plastikfolie zugeklebt waren (Bild 6), ist die Evaporation während des Versuches vernachlässigbar. Nach Abschluss der Beregnung wurden alle Abdeckungen entfernt und die Säulen trocknen gelassen.



Bild 6: Abdeckung des Drainagerohres mit Plastik um die Evaporation einzudämmen. Der Ausfluss ist soweit wie möglich auch zugeklebt.

Die Evaporationsrate, die sich nach dem letzten Ausfluss – also 10 Tage nach Abschluss der Beregnung – einstellte, ist in Tabelle 6 ersichtlich.

Tabelle 6: Evaporationsrate pro Tag, nachdem der Ausfluss versiegt ist. Die Gewichts-differenz ergibt sich aus den zwei im Abstand von 28 Tagen gemessenen Gewichten der Säulen.

| | Gewicht 1 | Gewicht 2 | Differenz | Evaporation pro Tag |
|---------|-----------|-----------|-----------|---------------------|
| | [kg] | [kg] | [kg] | [g/d] oder [ml/d] |
| Säule 1 | 30.65 | 29.80 | 0.85 | 30.36 |
| Säule 2 | 30.65 | 29.80 | 0.85 | 30.36 |
| Säule 3 | 30.55 | 29.75 | 0.80 | 28.57 |

3.2.4 Wassergehalt, Dichte und Sackung des Bodens

In Tabelle 7 sind das Materialvolumen, die unterschiedlichen Gewichte sowie der anfängliche Wassergehalt aufgelistet. Daraus konnte die Dichte berechnet werden. Die Dichte am Ende des Experimentes wurde für das mit Wasser fast gesättigte Material berechnet.

Tabelle 7: Vergleich des Gewichtes, des Volumens und der Dichte des verwendeten Materials zu Beginn und nach Abschluss des Versuches.

| Anfang | | | |
|---|---------|---------|---------|
| | Säule 1 | Säule 2 | Säule 3 |
| Materialvol. Anfang [L oder dm ³] | 16.4 | 16.4 | 16.4 |
| Gewicht Säule Anfang [kg] | 29.81 | 29.87 | 28.76 |
| Gewicht Materialfüllung Anfang [kg] | 18.80 | 18.80 | 17.60 |
| Wassergehalt Anfang [%] | 25 | 25 | 25 |
| gespeichertes Wasser Anfang [L] | 4.1 | 4.1 | 4.1 |
| Dichte des Materials [g/cm ³] od. [kg/l] | 1.15 | 1.15 | 1.07 |
| Ende | | | |
| | Säule 1 | Säule 2 | Säule 3 |
| Sackung [L oder dm ³] | 3.28 | 3.28 | 3.20 |
| Materialvol. Ende [L oder dm ³] | 13.12 | 13.12 | 13.20 |
| Gewicht Säule Ende [kg] | 30.65 | 30.65 | 30.55 |
| Gewicht Materialfüllung Ende (inkl. Wasser) [kg] | 19.66 | 19.61 | 19.49 |
| Differenz Material Gewicht Ende-Anf [kg] | 0.86 | 0.81 | 1.89 |
| Differenz Wasserspeicherung [L] | 2.01 | 1.70 | 3.07 |
| gespeichertes Wasser Ende [L] | 6.11 | 5.80 | 7.17 |
| Wassergehalt Ende [%] | 47 | 44 | 54 |
| Dichte des Materials (feucht) [g/cm ³] od. [kg/l] | 1.50 | 1.49 | 1.48 |

Zu Beginn des Versuches betrug der Wassergehalt (gemessen mittels Trocknung im Ofen bei 40°, Methodensammlung⁹) des Materials 25%, was eine durchschnittliche, errechnete Dichte von ca. 1.1 g/cm³ ergibt. Nach den drei Wochen Bewässerung ergab sich eine mittlere Sackung von 3.25 Litern und eine zusätzlich Wasserspeicherung von 2.3 Litern. Dies ergibt einen errechneten Wassergehalt von 48%. Deshalb nahm die Dichte auf 1.49 g/cm³ zu.

Auf Bild 7 sind die Füllhöhe zu Beginn des Experimentes und Sackung des Materials an sich zuzüglich der Sackung, welche durch die Bewässerung entstand, zu sehen.



Bild 7: Links: Einfüllhöhe des Bodens mit dem Kunststoffflies vor dem Start der Beregnung. Distanz Rand-Kunststofflies: 6 cm. **Rechts:** Sackung des Materials nach Abschluss der Beregnung. Die Sackung betrug durchschnittlich 20 cm.

⁹ Methodensammlung Systempraktikum 2003, B. Nowack.

Säule 3 war zu Beginn 1 kg leichter als die anderen zwei Säulen bei gleichem Füllvolumen. Diese Differenz hat sie durch eine zusätzliche Wasseraufnahme ausgeglichen (Diagramm 6). Die angegebenen Gewichte nach dem Austropfen sind Mittelwerte zwischen den gemessenen und denen, welche aufgrund der Wasserbilanz (8.2.4) hätten erreicht werden sollen (Diagramm 7).

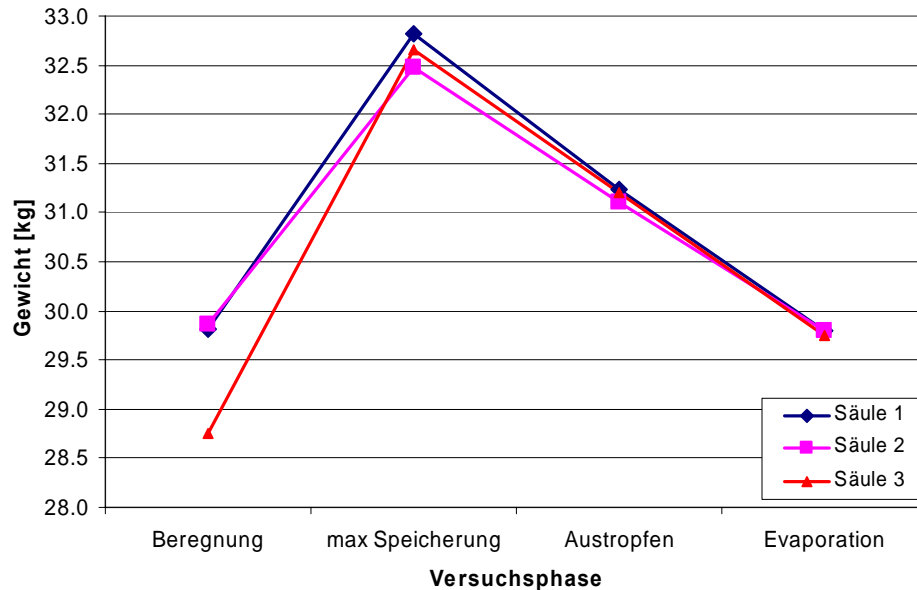


Diagramm 7: Gewichtsvergleich der drei Säulen während der verschiedenen Versuchsphasen.

3.2.5 Partikelaustrag

Man kann in Diagramm 8 erkennen, dass am Anfang mit 0.02g/L mehr Partikel pro Liter ausgewaschen werden als gegen Ende des Versuches mit 0.002g/L. Da die Probevolumen untereinander und im Vergleich mit den anderen Säulen nicht konstant sind, ergeben sich daraus die Unterschiede in der PartikelAuswaschung der gesamten Probe. Die erste Probe der Säule 1 umfasst einen deutlich grösseren Zeitumfang und somit grösseren Austrag als die der anderen zwei Säulen und der restlichen Proben. Insgesamt werden in Säule 1 93 mg Partikel ausgewaschen, was 0.06 Promille des Gesamtgewichtes des Bodenmaterials darstellt.

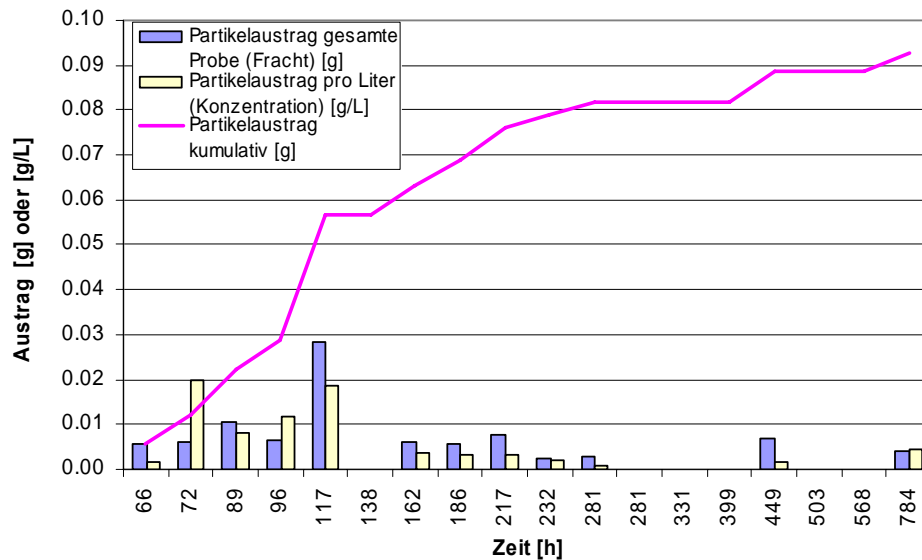


Diagramm 8: Partikelaustrag der Säule 1. Die gelben Balken repräsentieren den Partikelaustrag pro Liter Probe, die blauen Balken denjenigen der gesamten, ausgeflossenen Probe und die rosa Linie den totalen Austrag kumulativ aufgetragen. Das Gewicht des eingefüllten Bodenmaterials betrug am Anfang 18.8 kg.

Bei den Säulen 2 (Diagramm 9) und 3 (Diagramm 10) erfolgte die Probennahme am Anfang in deutlich kleineren Intervallen als bei Säule 1. Deshalb kann man dort gut erkennen, dass der relative Partikelaustrag in den ersten 50 Stunden erheblich grösser ist und danach abnimmt. Säule 2 hatte einen durchschnittlichen Partikelaustrag von 0.009 g/L über die gesamte Zeit. In der ersten Probe wurden 0.07 g/L ausgetragen, in der letzten während der Beregnung genommenen Probe 0.0006 g/L. Während des Austrocknens wurden mit 0.006 g/L wieder mehr Partikel ausgewaschen.

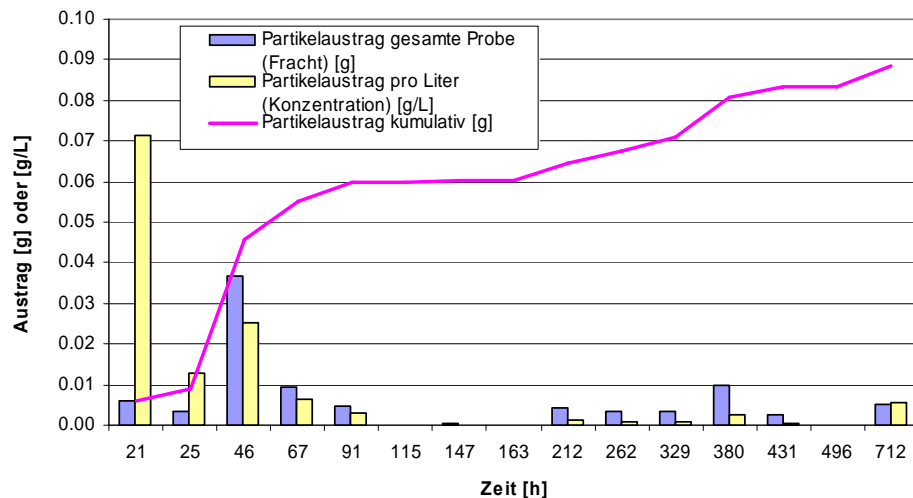


Diagramm 9: Partikelaustrag der Säule 2. Das Einfüllgewicht des Bodenmaterials betrug 18.8 kg.

Bei Säule 3 ist das gleiche Bild wie bei Säule 2 zu erkennen. Der Partikelaustrag ist in den ersten 0.05 Litern (21h nach Start der Beregnung) mit 0.14 g/L sehr hoch. In den

nächsten 3 Litern (bis 66h) beträgt der durchschnittliche Austrag 0.03 g/L. Bis zum Ende der Beregnung reduziert er sich auf 0.001 g/L, bis er beim Austrocknen wieder auf 0.02 g/L ansteigt.

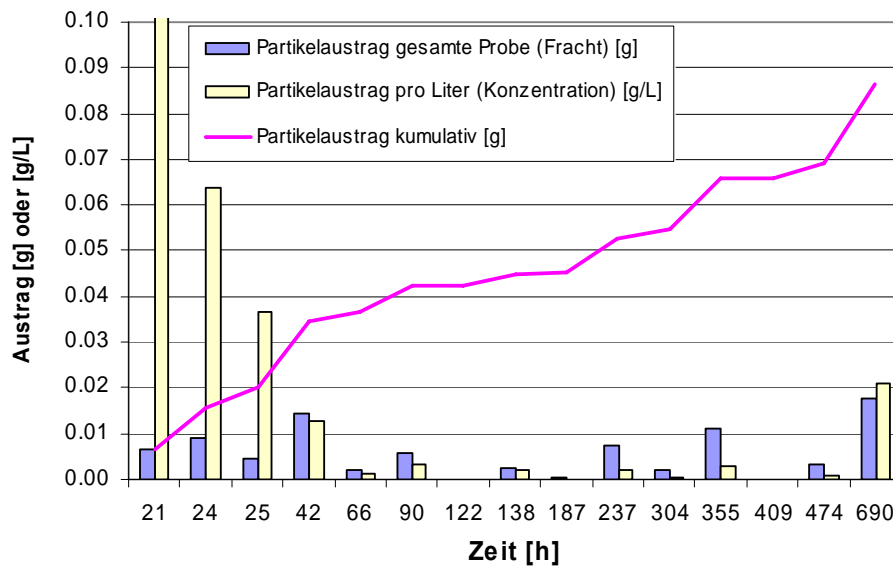


Diagramm 10: Partikelaustrag der Säule 3. Die erste Probe erreicht einen Wert von 0.14 g/L und ist nicht in voller Höhe dargestellt. Das Gewicht des eingefüllten Materials betrug 17.6 kg.

3.2.6 Schwermetallgehalte im Regenwasser

Die Regen vom 19.4.05 und 27.4.05 enthalten deutlich weniger Schwermetalle als derjenige vom 3.5.05 (Tabelle 8). Das entionisierte Wasser enthält wesentlich mehr Kupfer, Zink und Blei als der verwendete Regen.

Tabelle 8: Kupfer-, Zink- und Bleigehalte des künstlich hergestellten Regens und des für den Regen vom 3.5.05 verwendeten, entionisierten Wassers.

| | Cu | Zn | Pb |
|------------------------------|----------------|----------------|----------------|
| | [mg/kg] | [mg/kg] | [mg/kg] |
| Regen 19.4.05 | 2.20 | 4.58 | 0.40 |
| Regen 27.4.05 | 4.03 | 2.52 | 1.31 |
| Regen 3.5.05 | 13.13 | 12.98 | 1.64 |
| entionisiertes Wasser | 42.57 | 153.00 | 9.07 |

3.2.7 Schwermetallgehalte im Lysimeter-Röhrenmaterial

Es ist zu sehen, dass die Säure (2M HCL) jeweils mehr Schwermetalle löst als das Regenwasser. Aus dem Standrohr (grau) löst sich mehr Kupfer und Zink als aus dem Drainagerohr. Nur aus dem Drainagerohr, welches im Regen eingelegt war, hat sich mehr Blei gelöst als bei dem in Säure eingelegten (Tabelle 9).

Tabelle 9: Kupfer-, Zink- und Bleigehalte des verwendeten Säulenmaterials. Die Werte beziehen sich auf den Austrag eines Meters des jeweiligen Rohres.

| | Cu | Zn | Pb |
|-----------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|
| | [mg Cu/m Rohr] | [mg Zn/m Rohr] | [mg Pb/m Rohr] |
| grau Regen | 0.15 | 0.86 | 1.66 |
| grau Säure | 1.58 | 4.69 | 3.58 |
| Drainage Regen | 0.16 | 0.47 | 0.29 |
| Drainage Säure | 0.26 | 1.77 | 0.15 |

3.2.8 Schwermetallgehalte in den Filtern

Es wurden zwei unverschmutzte Filter (Sartorius Cellulose-Acetate 0.45µm und Sartorius Cellulose-Nitrat-Filter 0.45µm) aufgeschossen, um den Eigengehalt an Schwermetallen festzustellen. Beide Filter verhielten sich ähnlich, wobei der Cellulose-Nitrat-Filter tendenziell etwas mehr Schwermetalle beinhaltet als der Cellulose-Acetat-Filter (Tabelle 10).

Tabelle 10: Kupfer-, Zink- und Bleigehalt der verwendeten 0.45 µm Cellulose Acetat und Cellulose Nitrat Filter.

| | Cu | Zn | Pb |
|----------------------|--------------------------|--------------------------|--------------------------|
| | [mg Cu/kg Filter] | [mg Zn/kg Filter] | [mg Pb/kg Filter] |
| Filter Acetat | 3.29 | 3.22 | 0.11 |
| Filter Nitrat | 3.65 | 4.59 | 0.39 |

Die Filter hatten ein durchschnittliches Gewicht von 0.08396g (Mittelwert von 36 Filtern). Daraus ergaben sich die in Tabelle 11 absolut enthaltenen Mengen an Schwermetallen.

Tabelle 11: Absolute Schwermetallgehalte der verwendeten Filter.

| | Cu | Zn | Pb |
|----------------------|-------------|-------------|-------------|
| | [µg] | [µg] | [µg] |
| Filter Acetat | 0.28 | 0.27 | 0.01 |
| Filter Nitrat | 0.31 | 0.39 | 0.03 |

3.2.9 Schwermetallaustrag in gelöster Form

Man kann in Diagramm 11 erkennen, dass sich zu Beginn des Experimentes in Säule 1 mehr Kupfer löste. Mit der Zeit nimmt der Gehalt an neu gelöstem Kupfer ab. Der höchste Kupfer-Austrag wurde in der zweiten Probe (3.34 – 3.66L) mit 25 µg/L gemessen. Den tiefsten Gehalt hatte die letzte Probe während der Beregnung mit 12 µg/L. Die Probe danach hatte mit 13 µg/L wieder einen etwas höheren Austrag. Die Kupferwerte entsprechen Konzentrationen zwischen 0.2 und 0.4 µmol/L. Derselbe Trend ist auch beim Zink zu erkennen, wenn auch weniger ausgeprägt. Dort liegen die Werte

zwischen 16 $\mu\text{g/L}$ am Anfang und 0 $\mu\text{g/L}$ (Werte unter dem Detektionslimit) am Ende. Hier liegen die Konzentrationen in $\mu\text{mol/L}$ zwischen 0 und 0.25. Blei zeigt wiederum einen ähnlichen Verlauf wie das Zink. Allerdings fallen die Werte nach 12 Litern Ausfluss plötzlich von über 3 $\mu\text{g/L}$ auf unter 1 $\mu\text{g/L}$. Der maximale Austrag wurde nach 7 Litern mit 6.4 $\mu\text{g/L}$ festgehalten. Dies entspricht 0 bis 0.04 $\mu\text{mol/L}$.

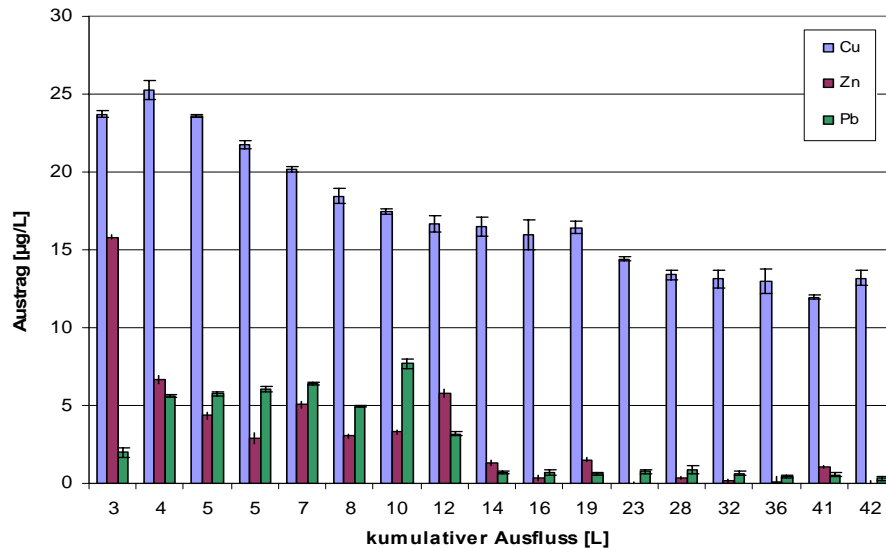


Diagramm 11: Kupfer-, Zink- und Bleiaustrag in gelöster Form in den Perkolatproben der Säule 1.

Der kumulative Austrag verdeutlicht noch einmal die oben gewonnenen Erkenntnisse (Diagramm 12). Insgesamt wird 6.2 Mal soviel Kupfer wie Zink ausgewaschen. Der kumulative Bleiaustrag liegt mit 74 μg in derselben Größenordnung wie der des Zinks.

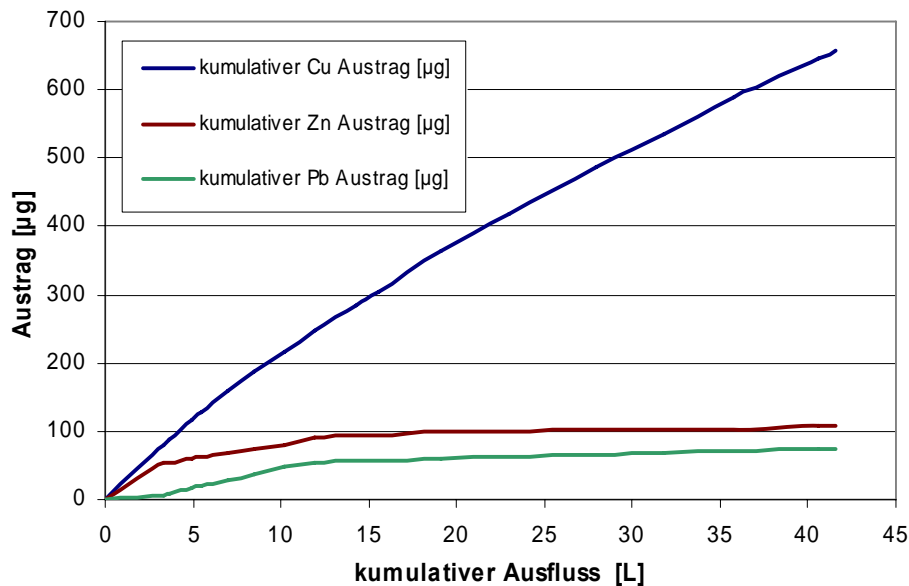


Diagramm 12: Kumulativer Kupfer-, Zink- und Bleiaustrag in gelöster Form im Perkolat der Säule 1.

Der Zinkgehalt der ersten Probe der Säule 2 ist mit 250 $\mu\text{g/L}$ oder 3.8 $\mu\text{mol/L}$ (Diagramm 13) deutlich höher als der der folgenden Proben (deshalb nicht in voller Balkenhöhe dargestellt.). Allerdings ist dieser Wert mit Vorsicht zu behandeln, da er oberhalb der erstellten Kalibration liegt. Die folgenden Zink Werte liegen alle im normalen Bereich von 13 $\mu\text{g/L}$ bis zur Detektionslimite von 0.01 $\mu\text{g/L}$. Die Kupferwerte liegen zwischen 26 $\mu\text{g/L}$ (0.4 $\mu\text{mol/L}$) und 13 $\mu\text{g/L}$ (0.25 $\mu\text{mol/L}$). Im Durchschnitt werden 17 $\mu\text{g/L}$ Kupfer pro Probe ausgetragen. Das Blei zeigt keinen eindeutigen Trend. Bis zu einem Ausfluss von 3.3 Litern wird fast kein Blei ausgewaschen, dann folgen sieben Liter Ausfluss (drei Proben), in denen im Durchschnitt 3.8 $\mu\text{g/L}$ ausgewaschen werden. Wiederum folgen drei praktisch austragsfreie Proben, bis in den letzten 5 Proben wieder im Durchschnitt 3 $\mu\text{g/L}$ ausgewaschen werden.

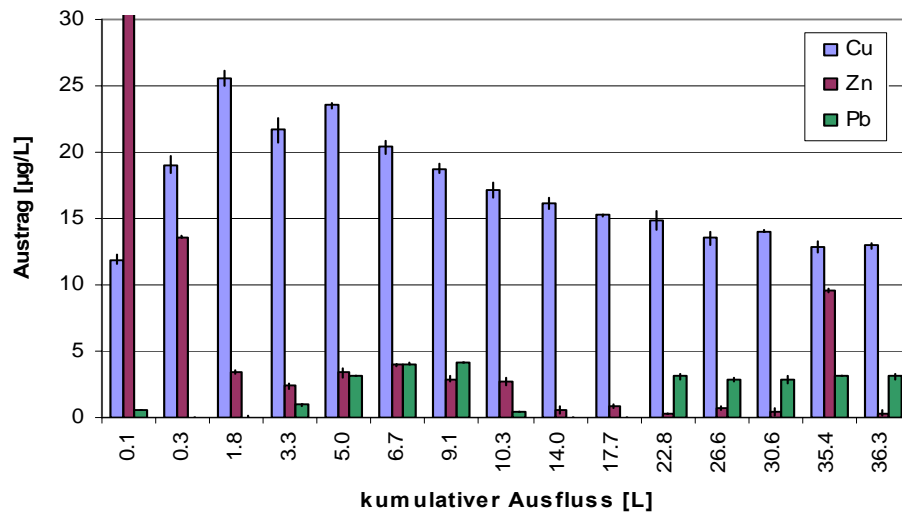


Diagramm 13: Kupfer-, Zink- und Bleiaustrag in gelöster Form in den Perkolatproben der Säule 2. Der Zn Gehalt der ersten Probe betrug 249.8 $\mu\text{g/L}$ und ist deshalb nicht mit ganzer Balkenhöhe dargestellt.

Auch bei den kumulativ aufgetragenen Frachten der Säule 2 in Diagramm 14 wird 5.2 Mal mehr Kupfer als Zink ausgetragen. Der Faktor ist kleiner, da die erste Zink Probe, mit dem extrem hohen Austragswert 20% zur gesamten Auswaschung beisteuert. Wiederum wird etwa gleichviel Zink (113 μg) wie Blei (81 μg) ausgetragen.

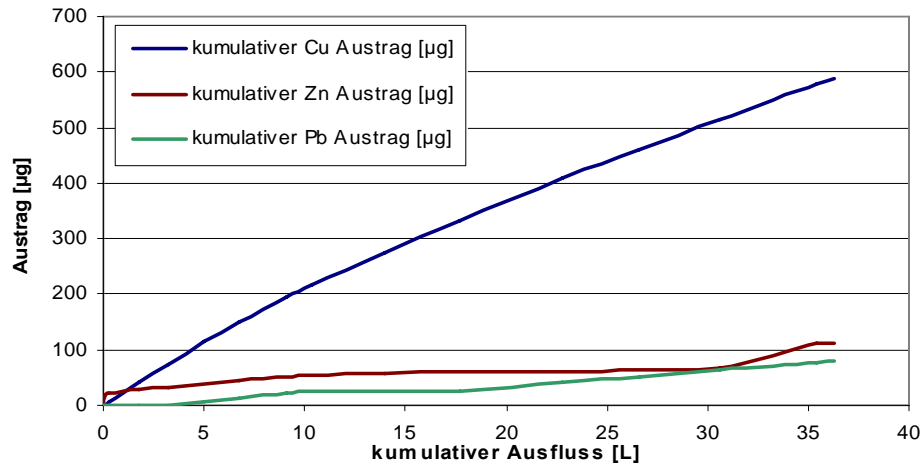


Diagramm 14: Kumulativer Kupfer-, Zink- und Bleiaustrag in gelöster Form im Perkolat der Säule 2.

Der Kupferaustrag der Säule 3 (Diagramm 15) nimmt mit der Zeit weniger stark ab als bei den anderen zwei Säulen und bewegt sich um einen Durchschnitt von 18 µg/L (zwischen 0.25 und 0.35 µmol/L). Das Zink zeigt wieder den typischen Verlauf von 21 µg/L (0.35 µmol/L) zu Beginn einer Abnahme bis zum Detektionslimit in den weiteren Proben und wieder einem Gehalt von 3.5 µg/L in der letzten Probe. Der Bleiaustrag bewegt sich konstant um einen Mittelwert von 3.5 µg/L oder 0.025 µmol/L.

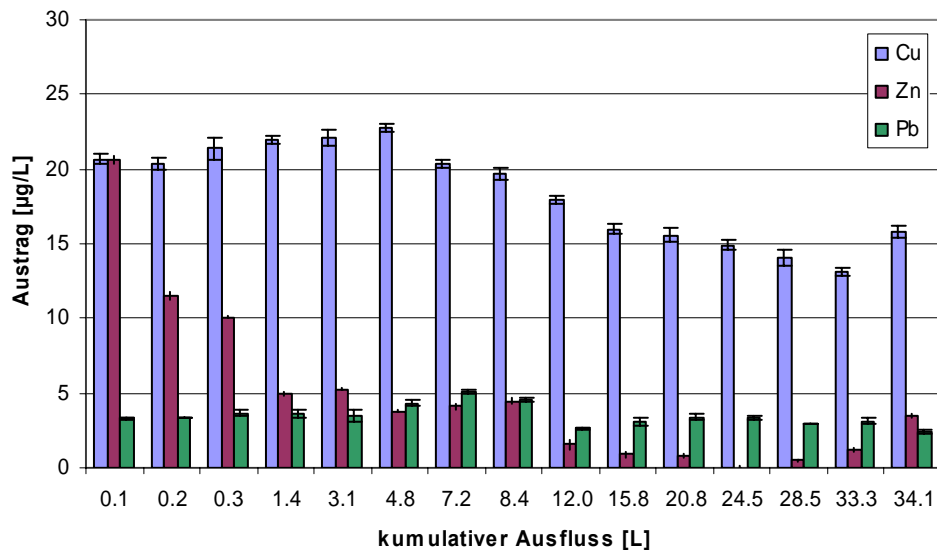


Diagramm 15: Kupfer-, Zink- und Bleiaustrag in gelöster Form in den Perkolatproben der Säule 3.

In Säule 3 (Diagramm 16) wird fast sechsmal soviel Kupfer wie Zink ausgetragen. Es wird knapp doppelt soviel Blei (115µg) wie Zink (64µg) ausgewaschen.

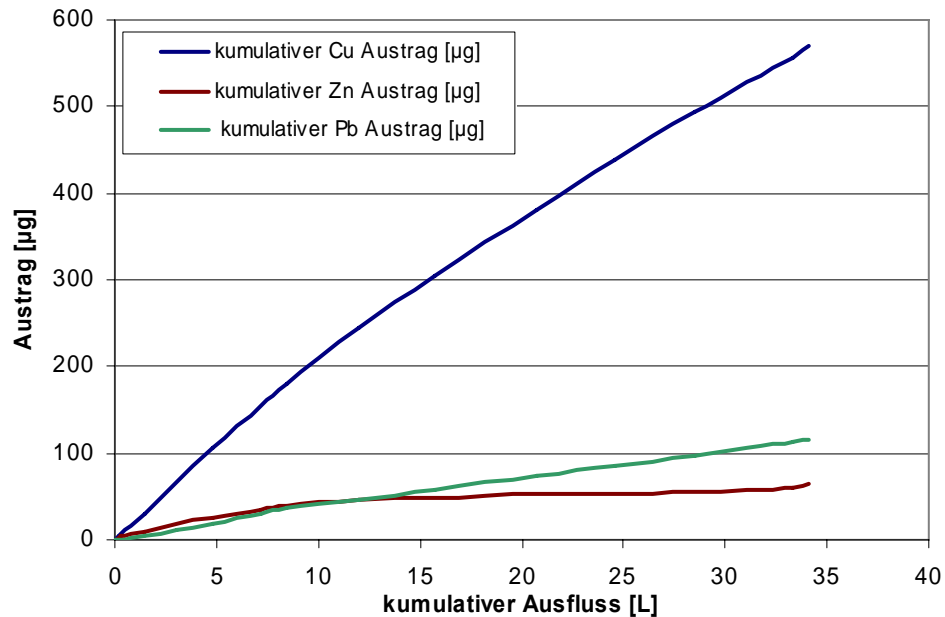


Diagramm 16: Kumulativer Kupfer-, Zink- und Bleiaustrag in gelöster Form in den Perkolatproben der Säule 3.

3.2.10 Schwermetallaustrag in partikulärer Form

Die für den Filteraufschluss verwendete 2 M Salpetersäure enthält mit knapp 4 µg/L ein wenig Kupfer und Zink aber fast kein Blei (Tabelle 12).

Tabelle 12: Kupfer-, Zink- und Bleigehalt der zum Aufschluss der Filter verwendeten 65%igen Salpetersäure.

| | Cu | Zn | Pb |
|---------------|--------|--------|--------|
| | [µg/L] | [µg/L] | [µg/L] |
| Salpetersäure | 3.98 | 3.95 | 0.41 |

Man kann erkennen, dass auch der partikuläre Kupferaustrag in Säule 1 zu Beginn der Beregnung mit 1.4 µg/L grösser ist als am Schluss, wo er sich um 0.1 µg/L einpendelt. Der grösste Zinkaustrag wird nach 5.5 Litern festgestellt. Dort beträgt er 1.2 µg/L bevor er auf 0.1 µg/L abnimmt. Die Bleiwerte nehmen von 3.4 µg/L in der ersten Probe bis 1.4 µg/L in der letzten Probe ab (Diagramm 17).

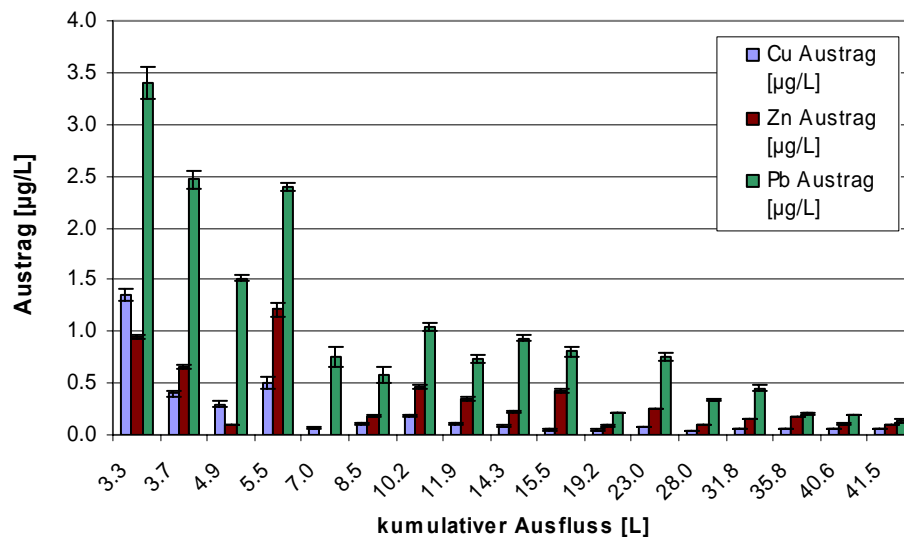


Diagramm 17: Kupfer-, Zink- und Bleiaustrag in partikulärer Form im Perkolat der Säule 1.

Kumulativ aufgezeichnet wird im Verlauf des gesamten Versuches in Säule 1 8 µg Kupfer, 11 µg Zink und 33 µg Blei ausgetragen (Diagramm 18). Es ist zu beachten, dass am Anfang der Kupferaustrag grösser ist, nach 15 Litern Perkolat aber vom Zink übertroffen wird.

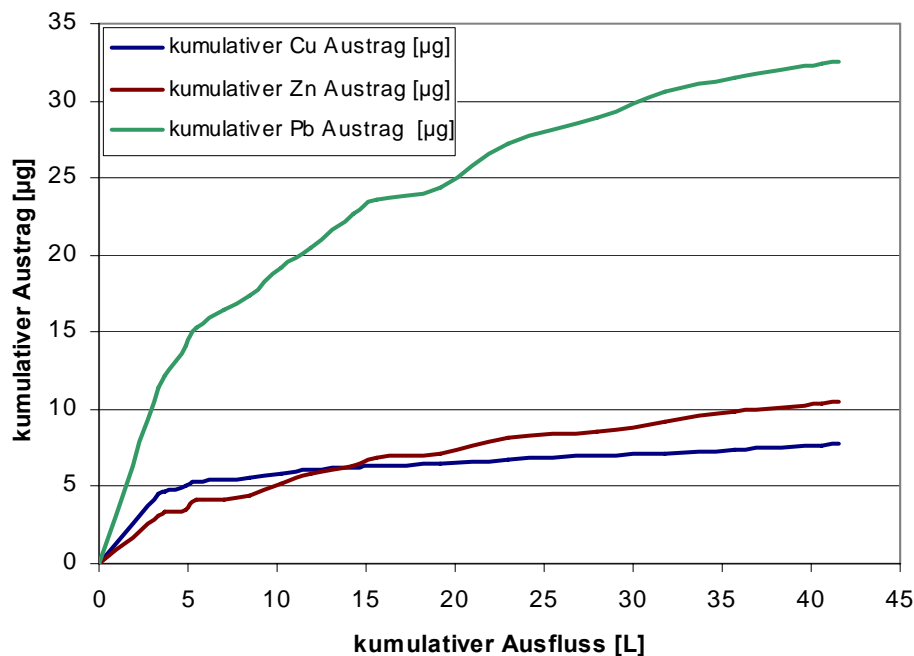


Diagramm 18: Kumulativer Kupfer-, Zink- und Bleiaustrag in partikulärer Form in den einzelnen Perkolatproben der Säule 1.

Auch in Diagramm 19 ist die deutliche Abnahme der Auswaschung in Säule 2 mit der Zeit zu sehen. Zu Beginn weisen die Proben einen Kupfergehalt von 1.8 µg/L auf, der bis auf 0.04 µg/L abnimmt. Beim Zink ist dieser Trend noch deutlicher zu sehen, dort nimmt der Gehalt von 8.7 µg/L auf 0.07 µg/L ab. Wie beim gelösten Zinkaustrag weist die erste

Probe einen deutlich erhöhten Wert auf. Der Bleigehalt ist in der ersten Probe mit 2.3 µg/L knapp unter dem der zweiten mit 2.8 µg/L. Die Gehalte nehmen in den folgenden Proben weiter ab, bis zur Probe 10, die wieder etwas höher als die anderen ist.

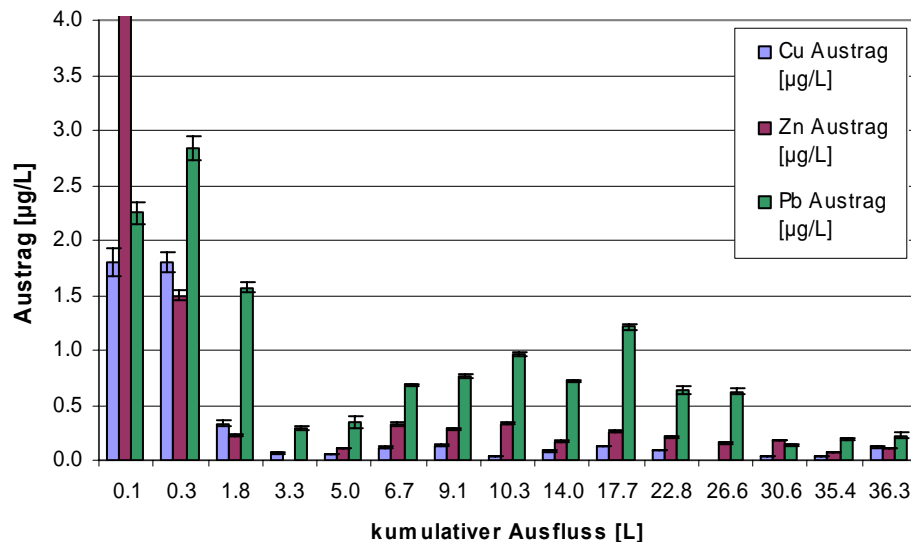


Diagramm 19: Kupfer-, Zink- und Bleiaustrag in partikulärer Form in den Perkolatproben der Säule 2. Der Zink Gehalt der ersten Probe ist wegen ihrer Grösse von 8.71 µg/L nicht in voller Höhe dargestellt.

In Säule 2 wird 2.1 Mal mehr Zink als Kupfer in partikulärer Form ausgewaschen. Am meisten wird Blei mit 23 µg partikulär ausgewaschen (Diagramm 20).

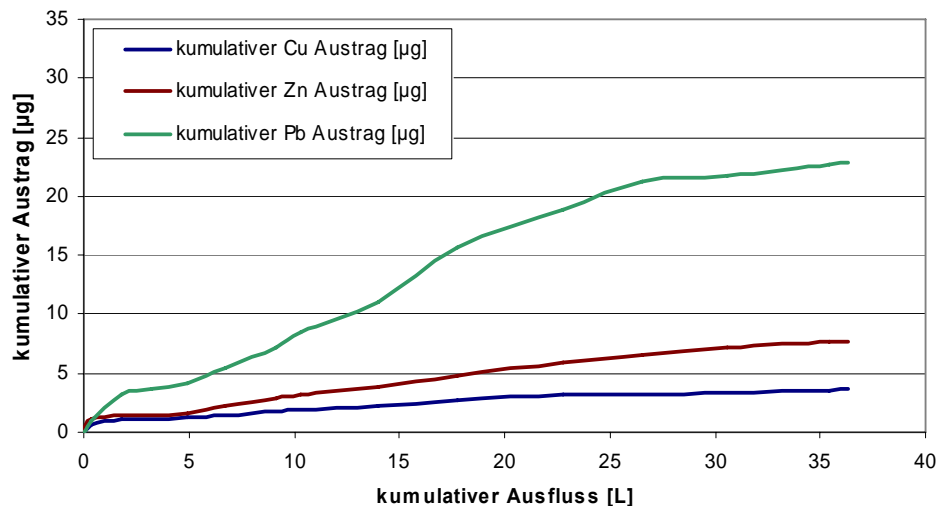


Diagramm 20: Kumulativer Kupfer-, Zink- und Bleiaustrag in partikulärer Form im Perkolat der Säule 2.

In der ersten Probe der Säule 3 (Diagramm 21) ist der Zinkgehalt mit 3.4 µg/L doppelt so hoch wie der des Kupfers mit 1.7 µg/L. Auch hier ist eine Abnahme bis fast auf 0 µg/L in der letzten Probe während der Beregnung zu erkennen. Während der Austrocknungsphase steigt der Austrag dann wieder auf 0.25 µg/L Kupfer und 0.43 µg/L Zink. Die Blei Gehalte sinken von 3.7 µg/L in der ersten auf durchschnittlich 1.1 µg/L in den nächsten 5 Proben und anschliessend auf 0.4 µg/L in den restlichen 9 Proben.

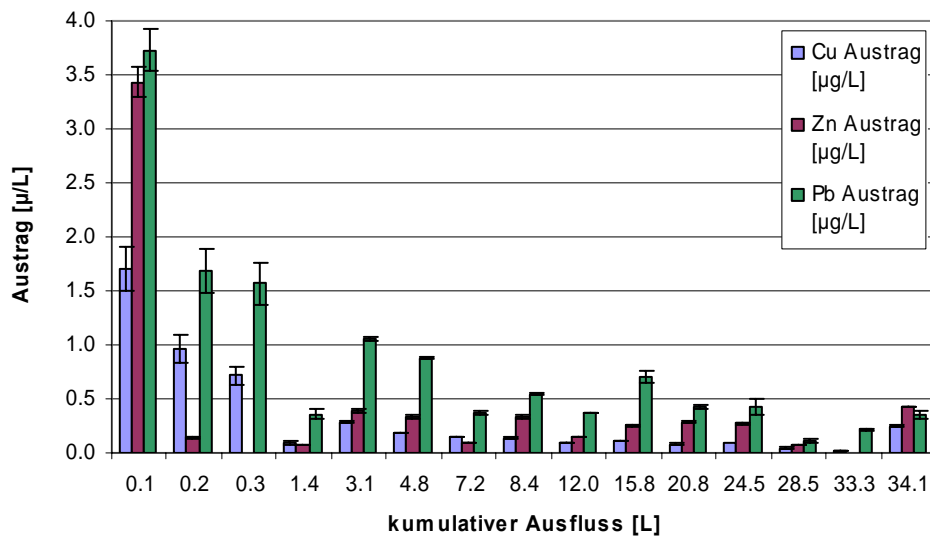


Diagramm 21: Kupfer-, Zink -und Bleiaustrag in partikulärer Form in den Perkolatproben der Säule 3.

Mit dem Austrag von 6.7 µg Zink wird in Säule 3 1.8 Mal soviel ausgewaschen wie mit den 3.6 µg Kupfer. Das Blei weist den höchsten Austrag mit 15.3 µg auf. Hier ist deutlich zu sehen, dass die ersten Proben mit den hohen Frachten nur sehr kleine Volumen aufwiesen und somit fast nichts zum Gesamtaustrag beitragen. Dieser rührt von den letzten 9 Proben mit den geringen Frachten aber grösseren Volumen her (Diagramm 22).

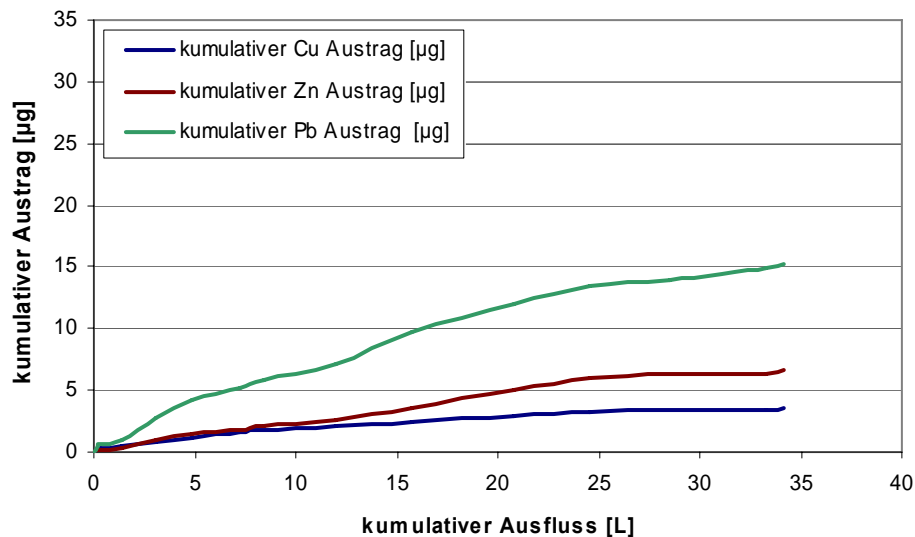


Diagramm 22: Kumulativer Kupfer-, Zink- und Bleiaustrag in partikulärer Form im Perkolat der Säule 3.

3.2.11 Austrag der Makroanionen und -kationen

Die Konzentrationen der Kationen Kalzium, Kalium, Magnesium und Natrium wurden mittels ICP-OES gemessen. Die Bicarbonatkonzentration wurde anhand der

Kalziumkonzentration errechnet (Anhang 8.2.9). Da die Messung des Nitrates mittels Ionenchromatographie (IC) ausserhalb des Kalibrationsbereiches lag und eine Nachmessung nicht möglich war, wurden die Messwerte nicht in der Bilanz verwertet. Die Bilanz wird mit Hilfe einer Differenz dargestellt, die auf der Kationen Seite Ammonium repräsentiert und auf der Anionen Seite Nitrat. Man sieht in Säule 1, dass die Konzentrationen am Anfang etwas höher sind und dann leicht auf ein konstantes Niveau absinken (Diagramm 23). Am Anfang wird Kalzium und Sulfat und zu kleineren Anteilen auch Ammonium und Bicarbonat ausgewaschen. Es wird über die gesamte Zeit ca. 2 meq/L an Kalzium ausgetragen, ab der dritten Probe wird auf Seiten der Anionen vermehrt Nitrat ausgewaschen.

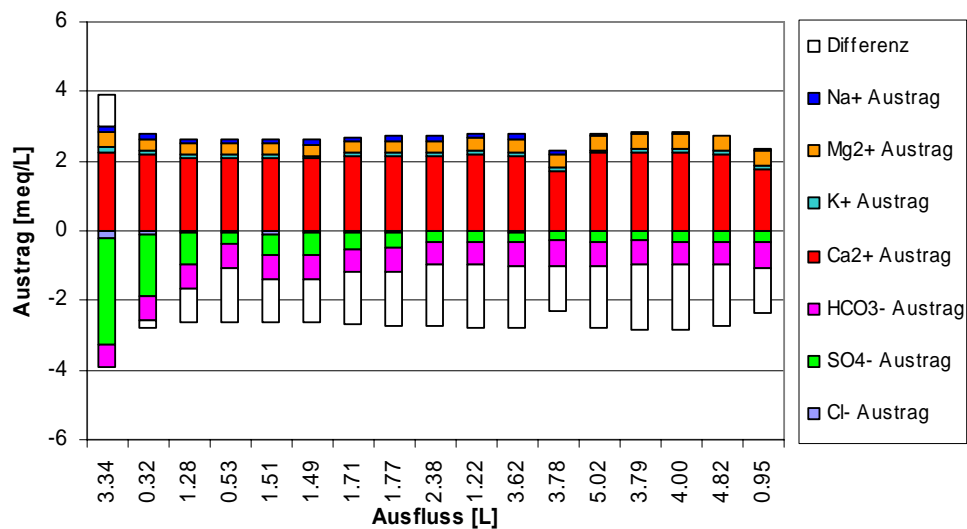


Diagramm 23: Anionen- und Kationenaustrag der Säule 1 als gelöste Konzentration in den einzelnen Perkolatproben.

Die ausgetragenen Frachten hängen von der Konzentration und der Menge an ausgeflossenem Wasser ab. Auch in Diagramm 24 kann man eine grosse Fracht in der ersten Probe erkennen, wobei zu sagen ist, dass die erste Probe ein Volumen von 3.3 Litern hatte. Die folgenden waren alle kleiner, bis zur 11. Probe, die wieder um ein Volumen von 3.6 Litern hatte. Da die Austragswerte relativ konstant sind, widerspiegeln die Histogramme vor allem das Probenvolumen.

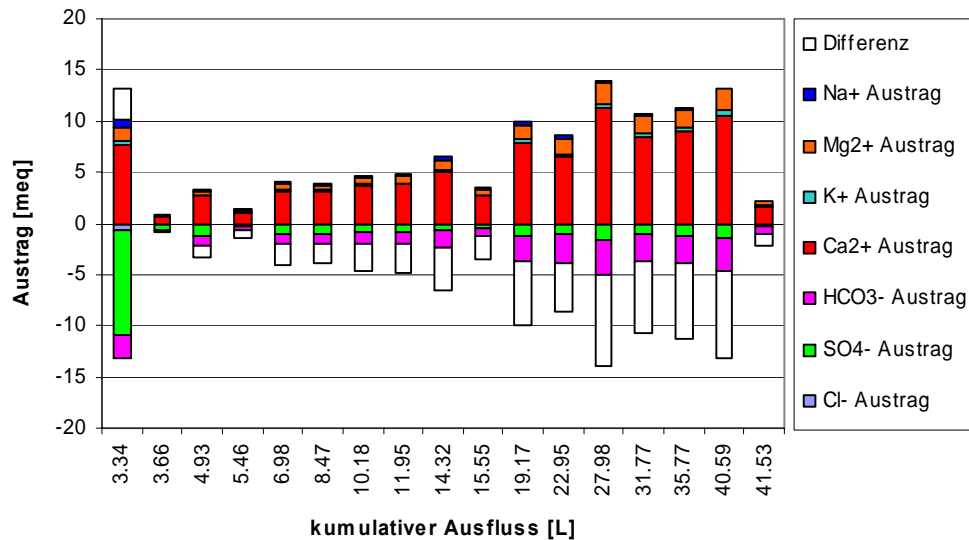


Diagramm 24: Anionen- und Kationenaustrag (Mengen) der Säule 1 als gelöste Fracht in den einzelnen Perkolatproben.

Die kumulativ aufgetragenen Frachten in Diagramm 25 zeigen, dass bei den Anionen vor allem Nitrat, Bicarbonat und Sulfat ausgewaschen werden, bei den Kationen sind es grösstenteils Kalzium und etwas Magnesium.

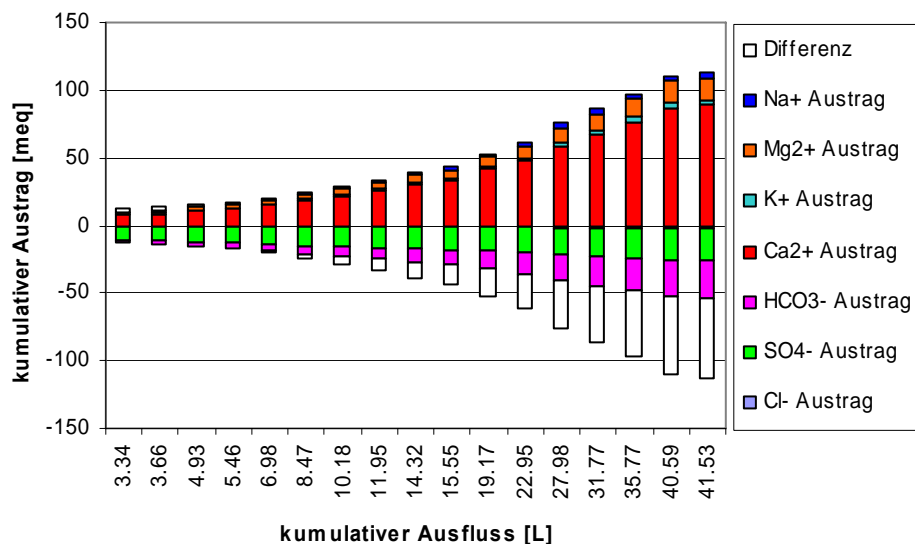


Diagramm 25: Anionen- und Kationenaustrag der Säule 1 als gelöste, kumulative Frachten im Perkolat.

In den ersten fünf Proben der Säule 2 (Diagramm 26) wird verstärkt Sulfat ausgetragen, in den ersten 3 Proben Ammonium. Anschliessend dominieren Kalzium, sowie Nitrat und Bicarbonat den Austrag. Auch hier sind die Konzentrationen, abgesehen von der ersten Probe ziemlich konstant.

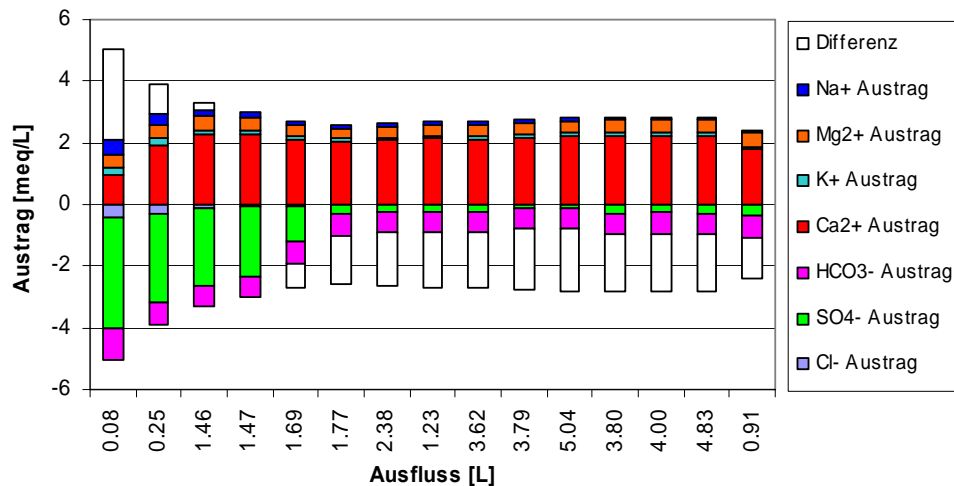


Diagramm 26: Anionen- und Kationenaustrag der Säule 2 als gelöste Konzentration in den einzelnen Perkolatproben.

Die in Diagramm 27 aufgezeichneten Frachten verdeutlichen die obigen Aussagen und zeigen wiederum die unterschiedlichen Probengrößen auf.

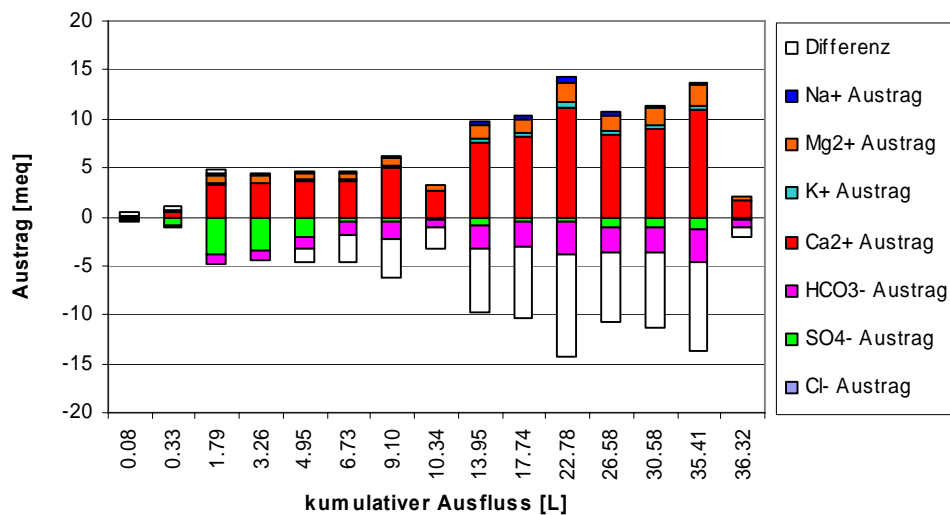


Diagramm 27: Anionen- und Kationenaustrag der Säule 2 als gelöste Fracht im Perkolat der einzelnen Proben.

In den in Diagramm 28 kumulativ aufgetragenen Werten der Säule 2 erkennt man wieder den Nitrat, Sulfat und Bicarbonat Austrag auf Seiten der Anionen und den Kalzium und Magnesium seitens der Kationen.

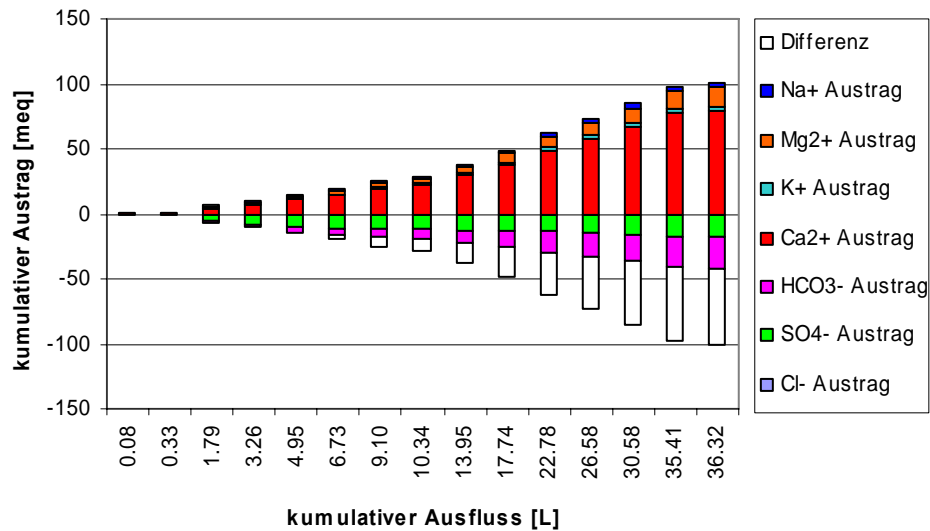


Diagramm 28: Anionen- und Kationenaustrag der Säule 2 als gelöste, kumulative Frachten im Perkolat.

In Säule 3 (Diagramm 29) wird in den Anfangsproben weniger Ammonium ausgetragen als bei den anderen 2 Säulen. Aber auch hier sind es Kalzium und Sulfat, die in den ersten sechs Proben in hohen Konzentrationen vorliegen und Kalzium und Nitrat sowie Bicarbonat, die in den letzten neun Proben dominieren. In Säule 3 bleibt die Zusammensetzung des Kationenaustrages konstant, diejenige der Anionen wechselt von Sulfat zu Nitrat.

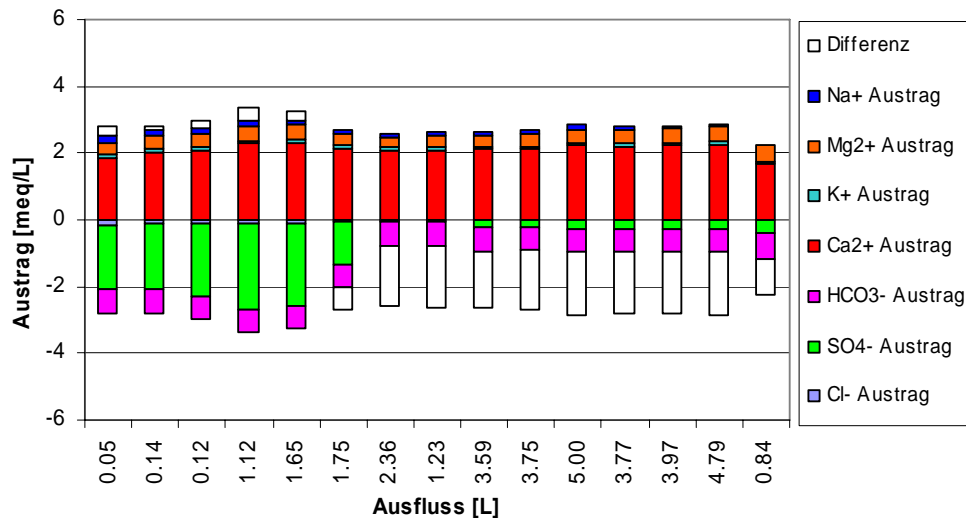


Diagramm 29: Anionen- und Kationenaustrag der Säule 3 als gelöste Konzentration im Perkolat in meq/L.

Die in Diagramm 30 äusserst geringen ausgewaschenen Frachten in den ersten drei Proben der Säule 3 kommen wiederum von den kleinen Volumina der genommenen Proben.

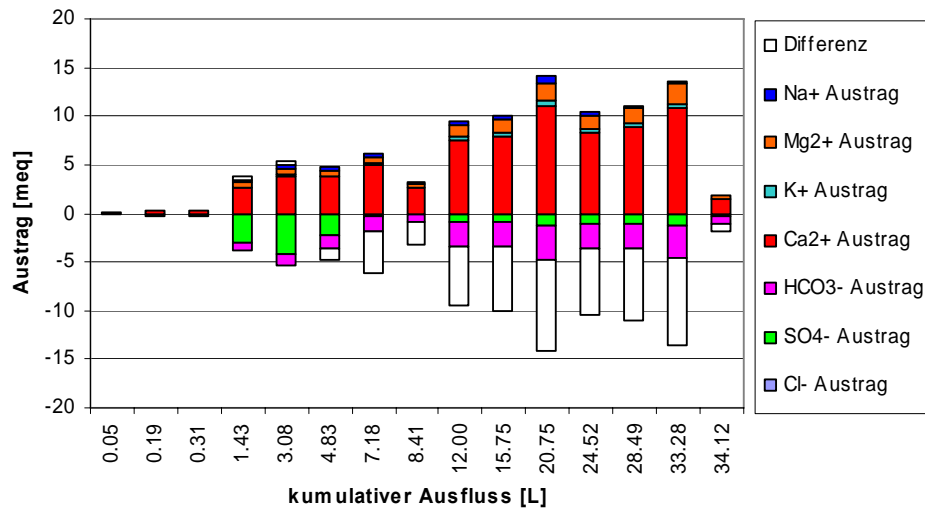


Diagramm 30: Anionen- und Kationenaustrag der Säule 3 als gelöste Fracht im Perkolat der einzelnen Proben.

Die kumulativ aufgetragenen Frachten in Diagramm 31 zeigen den konstanten Austrag in den stetig steigenden, absolut ausgewaschenen Frachten.

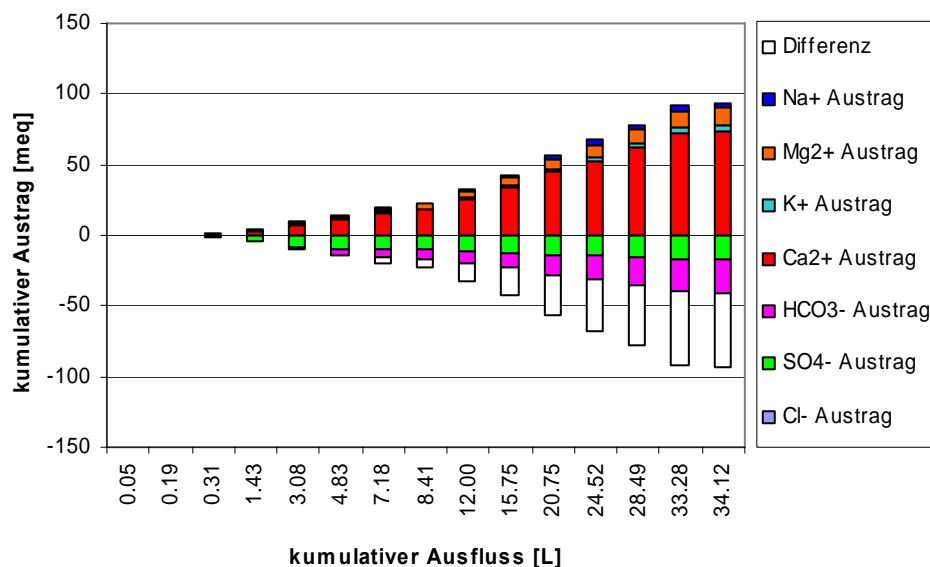


Diagramm 31: Anionen- und Kationenaustrag der Säule 3 als gelöste, kumulative Frachten im Perkolat.

3.3 Batchexperimente

In den Batchexperimenten wurden die unterschiedlichen Lösungsverhalten der Schwermetalle Kupfer, Zink und Blei bei einer Veränderung des Lösungsvolumens (35, 70, 140 oder 280 ml) oder der Bereitstellung an organischen Liganden (Salicylsäure Konzentration 0,1 oder 10mM) untersucht. Der pH-Wert wurde immer konstant gehalten

und das Bodenmaterial wurde viermal mit neuer Lösung in Kontakt gebracht und je 2.5 Stunden geschüttelt (Tabelle 13).

| Probenahme | Zeit |
|------------|-------|
| 1 | 0 h |
| 2 | 2.5 h |
| 3 | 5 h |
| 4 | 7.5 h |

Tabelle 13: Auflistung der Probenahmen von den Batchversuchen und der dazugehörigen Zeit. Probenahme 1 erfolgte direkt in der Ausgangslösung ohne Kontakt mit Bodenmaterial. Die zweite Probe wurde nach 2.5 h Schütteln genommen. Dann wurde die Lösung ausgetauscht und wieder 2.5 h geschüttelt usw.

3.3.1 Effekte auf Kupfer

In der Versuchsreihe mit der Regenlösung (Diagramm 32) löste das grösste Lösungsvolumen von 280 ml am meisten Kupfer, allerdings unterscheidet sich der Endwert nur um 0.02 g/kg von demjenigen Versuch mit 140 ml. Die beiden kleineren Volumen von 35 und 70 ml lösen mit 0.55 g/kg und 0.66 g/kg nach der vierten Probenahme das 0.7 bzw. 0.8 fache des 8 bzw. 4 fachen Volumens von 280 ml. Auch ist in Diagramm 32 zu erkennen, dass bei der ersten Probenahme, also bevor die Lösung in Kontakt mit dem Bodenmaterial gekommen ist, praktisch kein Schwermetall in der Lösung war. Während der ersten Schüttelphase lösten alle Volumen mit 0.3 bis 0.43 g/kg am meisten Kupfer. Die weiteren Probenahmen brachten immer weniger Kupfer in Lösung.

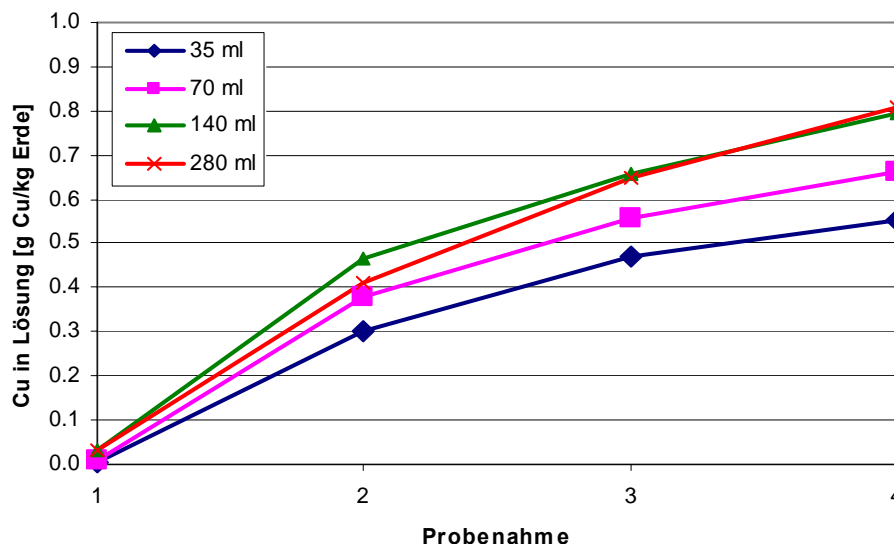


Diagramm 32: Kumulativer Kupferaustrag der Batchversuche mit der Regenlösung. Aufgezeichnet ist die gelöste Menge Kupfer pro kg Erde. Bei der dritten und vierten Probenahme sind die gelösten Mengen der vorhergegangenen Probenahmen mit einberechnet.

Das Bild der Reihe mit der Salicylsäurekonzentration 1 mM in Diagramm 33 sieht ähnlich aus wie das in Diagramm 32. Auch hier ist die erste Schüttelphase diejenige mit dem grössten Austrag, in den folgenden Proben wird immer weniger gelöst. Wie bei der Lösung mit dem Regen löst auch hier der Versuch mit dem Volumen von 140 ml bei der

zweiten Probenahme mehr als derjenige mit 280 ml. Die Werte sind generell ein wenig höher als die Reihe mit der Regendlösung.

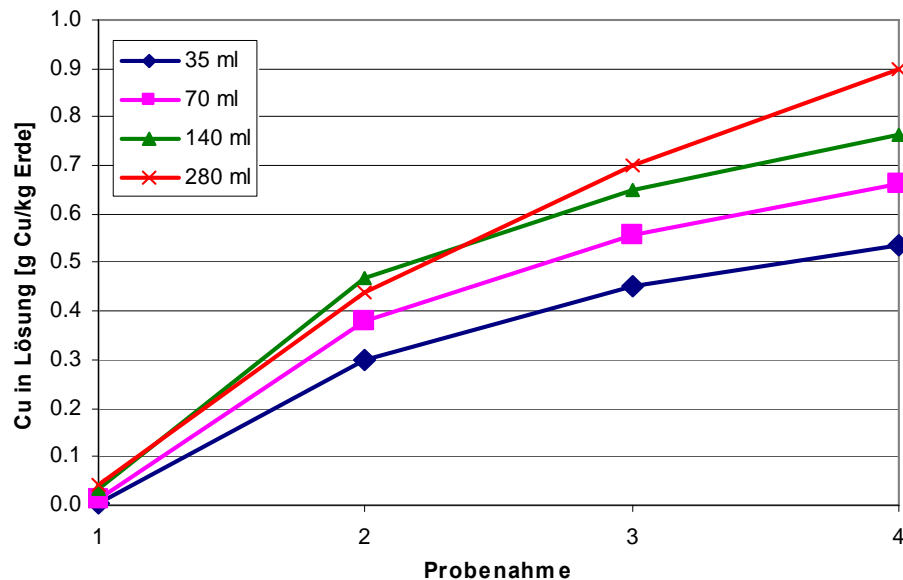


Diagramm 33: Kumulativer Kupferaustrag der Batchversuche mit der 1 mM Konzentration Salicylsäure.

In der Reihe mit der 10 mM Salicylsäurekonzentration in Diagramm 34 bietet sich wieder dasselbe Bild, nur dass die Werte noch ein wenig höher sind als bei der Konzentration von 1 mM Salicylsäure. Allerdings unterscheiden sich die Werte vom Regen zur 10mM Konzentration am Schluss nur um 0.04 bis 0.1 g/kg.

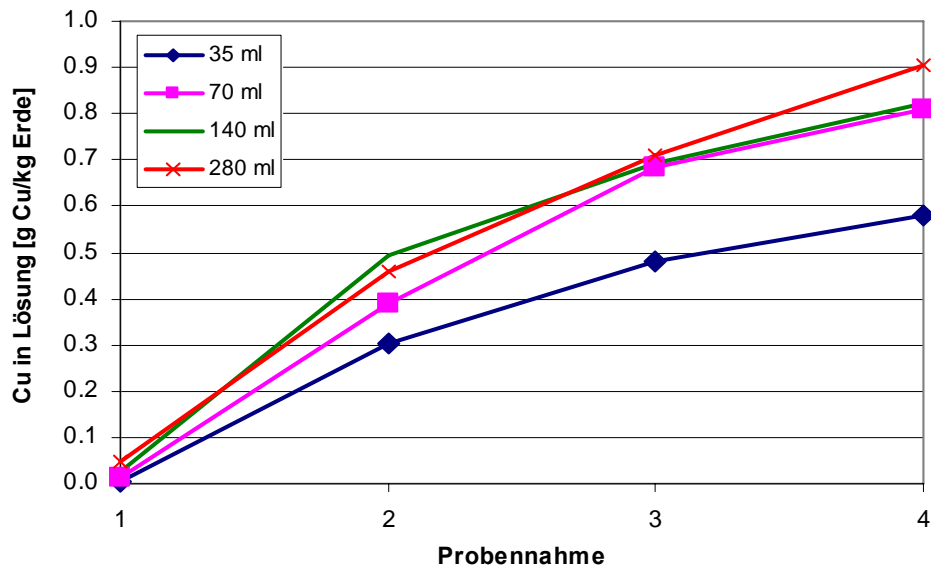


Diagramm 34: Kumulativer Kupferaustrag der Batchversuche mit der 10 mM Konzentration Salicylsäure.

Die Standardabweichungen der vier Probenahmen der vier unterschiedlichen Volumen sind in Tabelle 14 ersichtlich.

Tabelle 14: Absolute Standardabweichung der gemessenen Kupferwerte in g Cu/kg Erde.

| Kupfer RSD [g Cu/kg Erde] | | Probenahme | | | |
|---------------------------|---------|------------|-------|-------|-------|
| | Volumen | 1 | 2 | 3 | 4 |
| 10mM Sal | 35 ml | 0.001 | 0.001 | 0.002 | 0.002 |
| | 70 ml | 0.001 | 0.000 | 0.002 | 0.000 |
| | 140 ml | 0.004 | 0.002 | 0.010 | 0.002 |
| | 280 ml | 0.014 | 0.006 | 0.006 | 0.006 |
| 1 mM Sal | 35 ml | 0.001 | 0.002 | 0.001 | 0.002 |
| | 70 ml | 0.001 | 0.002 | 0.004 | 0.004 |
| | 140 ml | 0.007 | 0.010 | 0.003 | 0.005 |
| | 280 ml | 0.006 | 0.007 | 0.013 | 0.013 |
| Regen | 35 ml | 0.001 | 0.003 | 0.002 | 0.002 |
| | 70 ml | 0.002 | 0.001 | 0.000 | 0.002 |
| | 140 ml | 0.007 | 0.004 | 0.001 | 0.002 |
| | 280 ml | 0.002 | 0.010 | 0.007 | 0.011 |

3.3.2 Effekte auf Zink

Die Werte für das in Lösung gegangene Zink sind für die Versuche mit Regenwasser sehr klein. Die kumulativen Konzentrationen nach der vierten Probenahme der verschiedenen Volumen unterscheiden sich nur geringfügig und liegen zwischen 0.15 (35 ml) und 0.29 (280 ml) g/kg (Diagramm 35).

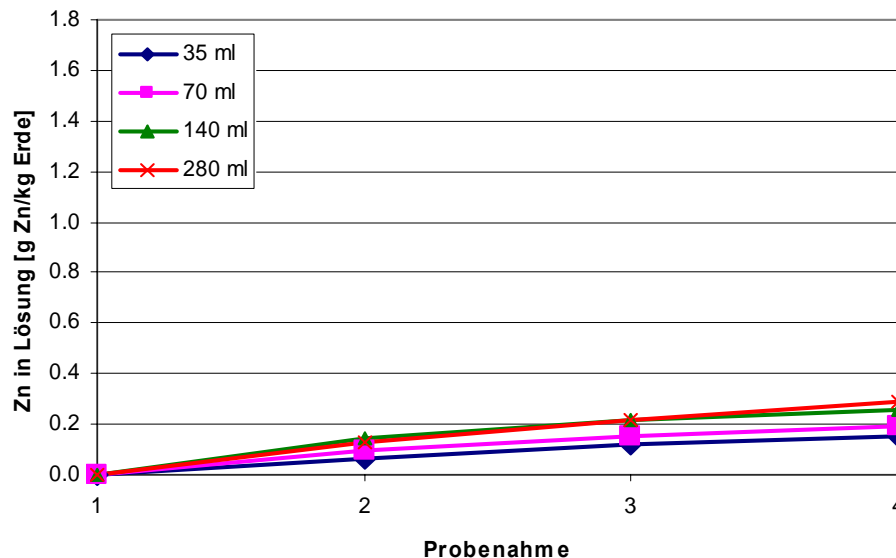


Diagramm 35: Kumulativer Zinkaustrag der Batchversuche mit der Regenlösung in g gelöstem Zink pro kg Erde.

Die Versuche mit der Konzentration 1mM Salicylsäure (Diagramm 36) zeigen ein vertikal differenziertes Bild als die des Regens. Die zwei grossen Volumen lösen jetzt

deutlich mehr als die zwei kleinen, wobei die 280 ml bei der Probenahme 1 weniger als die 140 ml lösen und erst bei der Probenahme 3 und 4 mehr. Der total gelöste Anteil unterscheidet sich bei diesen beiden Volumen nur um 0.02 g/kg und beträgt 0.62 bzw. 0.64 g/kg.

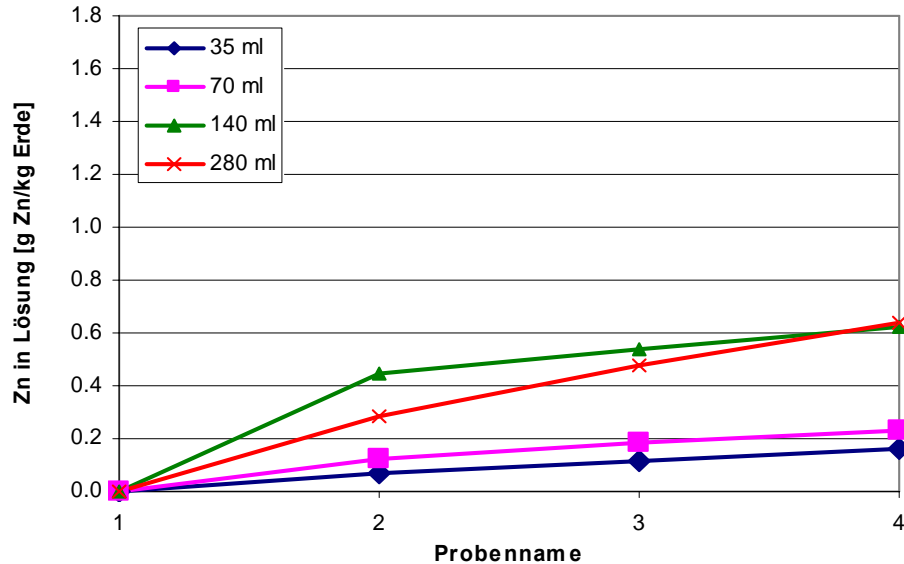


Diagramm 36: Kumulativer Zinkaustrag der Batchversuche mit der 1 mM Konzentration Salicylsäure.

Bei der 10 mM Konzentration ist eine deutliche Steigerung des in Lösung gegangenen Anteils zu erkennen. Die 280 ml Lösung löst über 1 g/kg mehr als die Lösung mit 1 mM Salicylsäure und erreicht einen Wert von 1.69 g/kg. Auch das kleinste Volumen von 35 ml löst das 2.4 fache der Lösung mit der 1mM Konzentration (Diagramm 37).

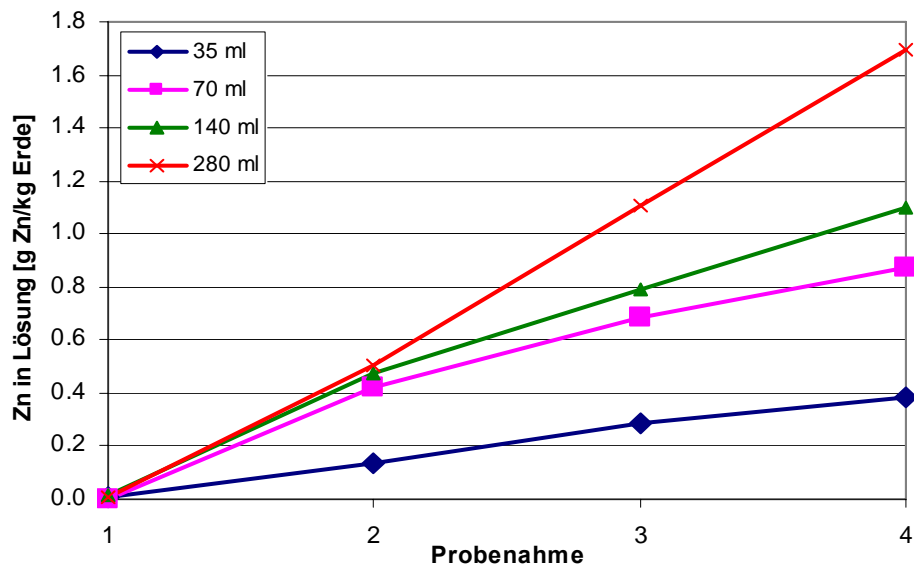


Diagramm 37: Kumulativer Zinkaustrag der Batchversuche mit der 10 mM Konzentration Salicylsäure.

In Tabelle 15 sind die Standardabweichungen der Messwerte von Zink zu sehen.

Tabelle 15: Absolute Standardabweichung der gemessenen Zink Werte in g Zn/kg Erde.

| Zink RSD [g Zn/kg Erde] | | | | | |
|-------------------------|---------|------------|-------|-------|-------|
| | | Probenahme | | | |
| | Volumen | 1 | 2 | 3 | 4 |
| 10mM Sal | 35 ml | 0.000 | 0.001 | 0.001 | 0.001 |
| | 70 ml | 0.002 | 0.001 | 0.003 | 0.002 |
| | 140 ml | 0.002 | 0.005 | 0.005 | 0.003 |
| | 280 ml | 0.001 | 0.001 | 0.006 | 0.011 |
| 1 mM Sal | 35 ml | 0.000 | 0.001 | 0.000 | 0.001 |
| | 70 ml | 0.000 | 0.000 | 0.001 | 0.002 |
| | 140 ml | 0.002 | 0.003 | 0.004 | 0.001 |
| | 280 ml | 0.000 | 0.008 | 0.005 | 0.003 |
| Regen | 35 ml | 0.000 | 0.001 | 0.001 | 0.000 |
| | 70 ml | 0.000 | 0.002 | 0.002 | 0.001 |
| | 140 ml | 0.000 | 0.002 | 0.002 | 0.004 |
| | 280 ml | 0.000 | 0.002 | 0.002 | 0.002 |

3.3.3 Effekte auf Blei

Diagramm 38 zeigt das in Lösung gegangene Blei für die Batchversuche mit der Regenerlösung. Man erkennt, dass mit einem totalen Austrag von 0.011 bis 0.034g/kg nur äusserst wenig Blei gelöst wurde. Das kleinste Volumen löste bei allen Probenahmen am meisten Blei.

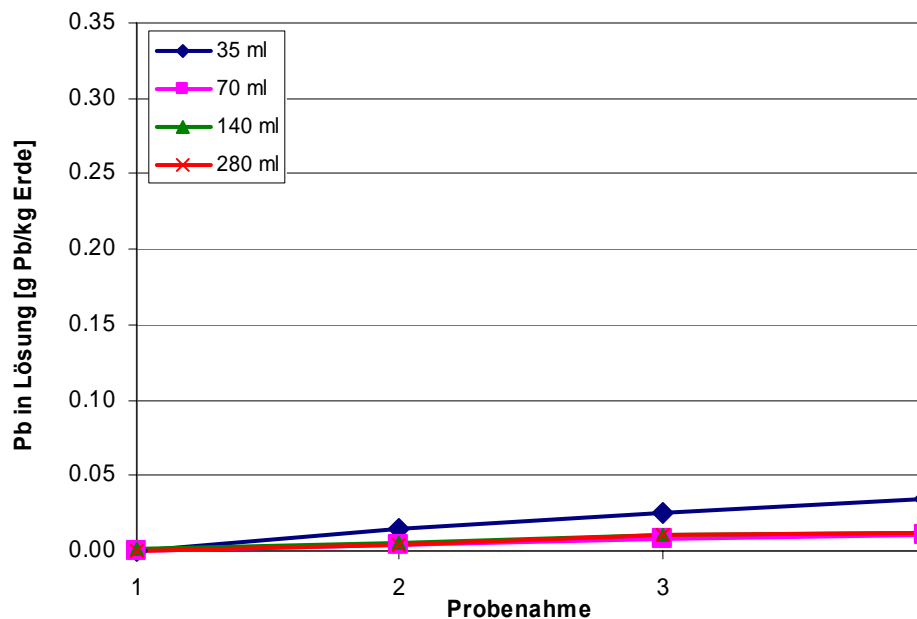


Diagramm 38: Kumulativer Bleiaustrag der Batchversuche mit der Regenerlösung.

Das Bild für die Versuche mit 1mM Salicylsäure (Diagramm 39) sieht ähnlich aus wie das der Regenwasserversuche. Allerdings ist die Reihenfolge bezüglich Volumen und

Auswaschungswert jetzt wieder hergestellt. Dabei lösen die 280 ml mit der Salicylsäure mit 0.038 g/kg nur 0.03 g/kg mehr als die 35 ml Volumen ohne Zugabe von Salicylsäure.

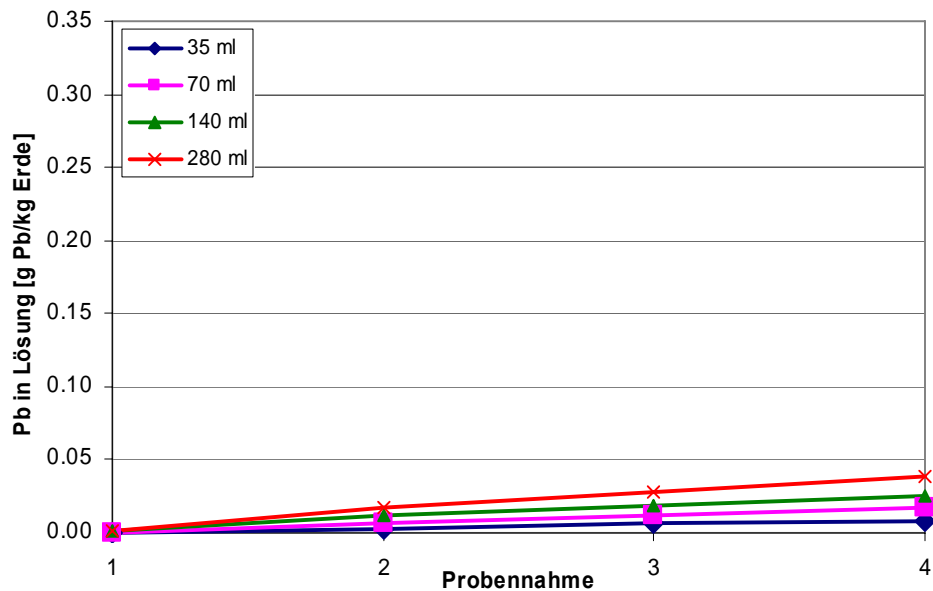


Diagramm 39: Kumulativer Bleiaustrag der Batchversuche mit der 1 mM Konzentration Salicylsäure.

In Diagramm 40 sieht man einen deutlichen Unterschied zwischen der 10 mM Salicylsäurekonzentration und den zwei vorhergegangenen Lösungsreihen. Die 280 ml lösen mit 0.3 g/kg fast zehnmal mehr als die 1mM Salicylsäure Konzentration gleichen Volumens. Die 140 ml lösen mit 0.13 g/kg weniger als die Hälfte des 280 ml Volumen.

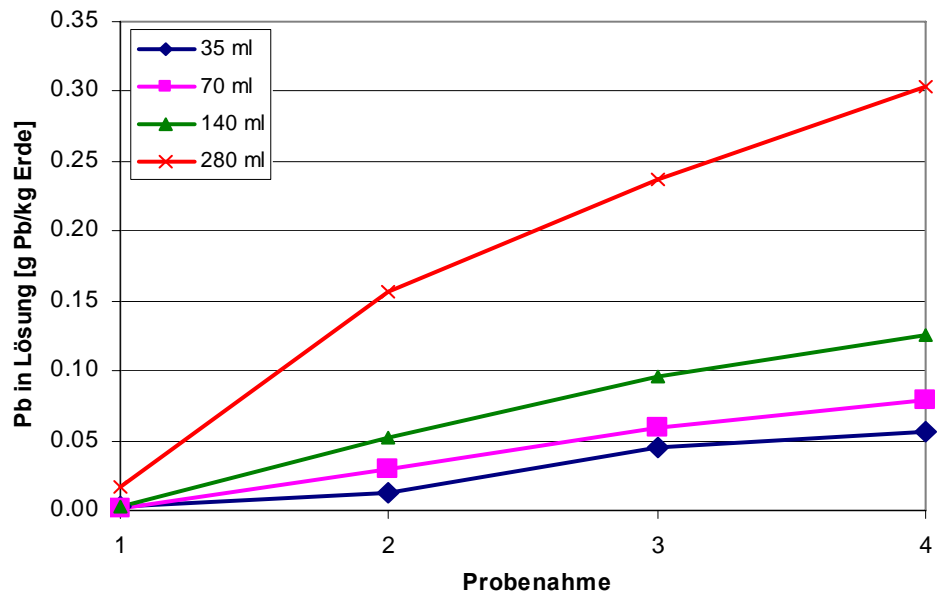


Diagramm 40: Kumulativer Bleiaustrag der Batchversuche mit der 10 mM Konzentration Salicylsäure.

Tabelle 16 zeigt die Standardabweichungen, die bei der Messung entstanden sind.

Tabelle 16: Absolute Standardabweichungen der gemessenen Bleiwerte

| | Blei RSD [g/kg] | | | | |
|----------|-----------------|------------|-------|-------|-------|
| | | Probenahme | | | |
| | | 1 | 2 | 3 | 4 |
| 10 M Sal | 35 ml | 0.000 | 0.000 | 0.001 | 0.001 |
| | 70 ml | 0.000 | 0.001 | 0.002 | 0.002 |
| | 140 ml | 0.001 | 0.003 | 0.003 | 0.001 |
| | 280 ml | 0.001 | 0.008 | 0.010 | 0.005 |
| 1 M Sal | 35 ml | 0.000 | 0.000 | 0.000 | 0.000 |
| | 70 ml | 0.000 | 0.000 | 0.000 | 0.000 |
| | 140 ml | 0.000 | 0.000 | 0.001 | 0.001 |
| | 280 ml | 0.001 | 0.003 | 0.001 | 0.003 |
| Regen | 35 ml | 0.000 | 0.000 | 0.001 | 0.001 |
| | 70 ml | 0.000 | 0.001 | 0.000 | 0.001 |
| | 140 ml | 0.000 | 0.001 | 0.001 | 0.001 |
| | 280 ml | 0.001 | 0.001 | 0.000 | 0.001 |

4 Diskussion

4.1 Bodenmaterial

Die Textur des Bodenmaterials besteht aus sandigem Lehm. Dabei fällt auf, dass sich Haufen 1 und 4 sowie 2 und 3 nach der Textur ähnlich sind. Dies ist verwunderlich, da nach den Schwermetallgehalten Haufen 1 und 2 sowie 3 und 4 aus demselben Material bestehen. Der berechnete Mittelwert der vier Haufen widerspiegelt die einzelnen, gemessenen Werte. Die Analyse der Mischung der vier Haufen weist bei beiden Messungen deutlich höhere Tonwerte auf als in den 4 einzelnen Haufen. Auch für diese Werte ergibt sich allerdings aus dem Korngrössendiagramm ein sandiger Lehm.

Anhand der Schwermetallkonzentration kann ausgesagt werden, dass es sich um zwei Materialien von verschiedenen Standorten handeln muss. Da die Prüfwerte für Zink und Blei überschritten werden, dürfte dieses Bodenmaterial nicht wieder verwendet werden, sondern müsste deponiert werden.

Der Wassergehalt des Materials am Anfang war ziemlich hoch, da es unüberdacht gelagert wurde und in der Zeit vor dem Einholen starken Niederschlägen ausgesetzt war. Die 25% Wassergehalt repräsentieren den Wert nach 10 Tagen Lufttrocknung im Laborraum.

Der pH-Wert des Bodens ist mit 7.2 hoch. Dies bedeutet, dass es sich um einen schwach alkalischen Boden handelt, der noch CaCO_3 -haltig ist. Dies wird durch einen hohen Kalziumcarbonatgehalt bestätigt (Resultate 3.1.4 und VTB Bodenschutz WS 04/05¹⁰). Der Kalkgehalt spielt also für den pH-Wert des Bodens eine Rolle. Solange der Boden Kalk enthält, sinkt der pH-Wert nicht unter 7, weil H_3O^+ von der Base CO_3^{2-} aufgefangen wird. Wenn aller Kalk aufgebraucht ist, treten weitere Puffersysteme in Aktion. Zunächst arbeitet die Pufferung an variabler Ladung. Die Tonminerale, organische Substanz sowie Eisen- und Aluminiumoxidhydroxide haben variable Ladung sowie die Pufferung an permanent geladenen Oberflächen. In neutralen Böden wie hier sind die Austauschere mit Calcium besetzt, das dann gegen ein H^+ eingetauscht wird. Daran anschliessend verhindern der Silikatpuffer und die Pufferung an Al- und Fe-Oxidhydroxide ein Absinken des pH-Wertes.

4.2 Säulenlysimeter

4.2.1 Wasserhaushalt

Das Regenwasser enthält bereits eine Vielzahl an gelösten Stoffen, wenn es auf den Boden auftritt, wobei deren Art und Konzentration ganz verschieden sein kann. Deshalb wurde hier ein definiertes Regenwasser benutzt, dessen Inhaltsstoffe bekannt sind (Anhang 8.2.2). Wenn es im Boden versickert, kann es Stoffe der Matrix aufnehmen oder selbst welche abgeben. Es wird ein Gleichgewichtszustand angestrebt.

Die Böden wurden mit einem Wassergehalt von 25% eingefüllt. Dies bedeutet, dass 4.1 Liter von den insgesamt 16.4 dm^3 Material Wasser war. Das Porenvolumen von Lehmböden, also Böden, die alle drei Fraktionen, Ton, Schluff und Sand in

¹⁰ Wiederverwertung von schadstoffbelastetem Bodenmaterial, VTB-Arbeit WS 04/05.

nennenswerten Anteilen enthalten, liegt zwischen 46 und 50%. Davon sind ca 15% Grobporen, 15% Mittelporen und 15% Feinporen.

Das meiste Wasser, nämlich zwischen 50 und 60% der zusätzlichen Speicherung wurde in den ersten 25 Stunden nach dem Durchbruch gespeichert. Noch einmal soviel, also ca. 1 bis 2.5 Liter wird in der restlichen Zeit der Beregnung gespeichert. Nach der berechneten Zeit ist noch keine Annäherung der Beregnungs- an die Ausflusskurve festzustellen, d.h. das Bodenmaterial kann immer noch Wasser aufnehmen, ist also noch nicht vollständig gesättigt. Dies erkennt man auch an den Speicherkurven, die immer noch eine leichte Steigung aufweisen. Bei vollständiger Sättigung des Bodens ergäbe diese Kurve eine Gerade auf konstantem Niveau. Allerdings wird das gesamte Speichervolumen der zweiten 50% innerhalb von 6 Tagen wieder abgegeben. Von der maximalen Speicherung von 6.1 (Säule 2) bis 7.1 Litern (Säule 3) sind also 1.5 bis 2 Liter (ca. 25% der gesamten Speicherung) in den Grob- bis Mittelporen gespeichert und können nach Abschluss der Bewässerung nicht im Boden gehalten werden. Die 6.1 bis 7.1 L entsprechen 37 bis 41% des Volumens der Säulen. Bei einem angenommenen Porenvolumen von 50% fehlen also noch ca. 1.6 Liter bis zur vollständigen Sättigung der Säulen. Das totale Speichervolumen entspräche dann ca 8.2 Litern.

Der Knick in der Speicherkurve der Säule 3 in Diagramm 41 weicht von dem Verlauf der Kurven der zwei anderen Säulen ab. Wenn die Kurven der Säulen 1 und 2 das obere Niveau der Säule 3 in Diagramm 41 erreicht hätten, wäre bei Säule 3 zuerst viel Wasser durch präferentiellen Fluss durchgeflossen, bis sich das Wasser auch auf den Matrixfluss ausgeweitet hätte und somit die Speicherung im Boden erhöht hätte. Da dies aber nicht der Fall ist, muss angenommen werden, dass sich ein in Säule 3 vorhandener Hohlraum, nach 120 h mit Wasser gefüllt hat. Da Säule 3 bei gleichem Materialvolumen nach dem Einfüllen 1kg leichter war als die zwei anderen Säulen, bestätigt dies die oben getroffene Annahme.

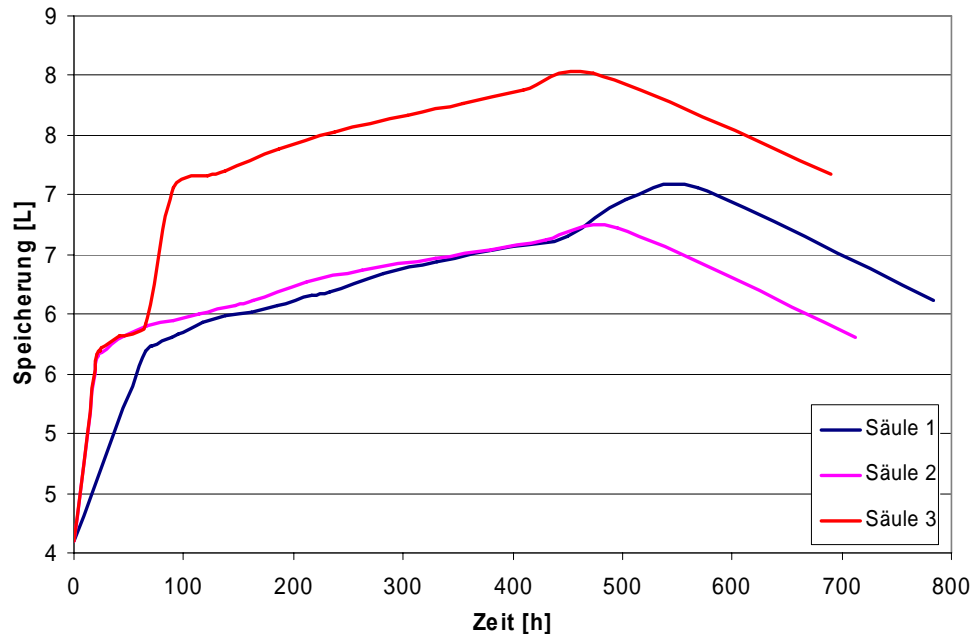


Diagramm 41: Aufgetragen sind die Verläufe der Speicherungen der drei Säulen. Der Anfangsgehalt des in den Säulen gespeicherten Wassers betrug 4.1 Liter. Der erste Durchbruch erfolgte bei allen Säulen nach ca. 20 Stunden.

In Tabelle 7 fällt auf, dass das am Ende gemessene Gewicht der Säulen nicht mit der aus der Input-Output-Bilanz errechneten Wasserspeicherung und mit der damit verbundenen Gewichtszunahme übereinstimmt. Die gewogene Gewichtsänderung der Säulen zwischen Anfang und Ende des Versuches beträgt 0.8 bzw. 1.8 kg. Aus der Wasserbilanz müssten sich aber 1.7 bis 3 Liter ergeben. Die Differenz der Säule 3 beträgt 1.8 kg, womit sie mit dem um ein kg leichteren Anfangsgewicht, aber der um ein Liter größeren Wasserspeicherung auf ein ähnliches Endgewicht wie die beiden anderen Säulen kommt. Das „fehlende Gewicht“ von 0.9 bis 1.2 kg kann zum Teil durch Messungenauigkeiten der Waage (100 g), durch Evaporation (ohne Abdeckung ca. 600 g, mit Abdeckung erheblich weniger) und vernachlässigbar kleinen Verlusten durch die Verdunstung durch die Silikondichtungen und das Rohr kommen. Allerdings können diese Faktoren nicht den gesamten Gewichtsverlust erklären.

Es dauerte bei allen drei Säulen über 200 Stunden nach dem Beregnungsstopp, bis nichts mehr drainiert wurde. Dies kann allerdings nicht mit der Feldkapazität, also demjenigen Wassergehalt, der sich nach zwei bis drei Tagen einstellt, verglichen werden, da hier die Feinporen unter der oberen Schicht fehlen und so kein - wenn auch nur sehr geringer - Unterdruck herrscht, wie es in einer normalen Bodenschicht der Fall wäre.

Die errechnete Dichte des Materials von 1.49 g/cm^3 ist für einen typischen geschichteten Boden normal. Die Bandbreite von 1.1 bis 1.6 g/cm^3 entspricht nach Scheffer/Schachtschabel¹¹ der typischen Dichte eines Sand- oder Tonbodens.

Die Evaporationsrate liegt mit knapp 2 mm/d im normalen Bereich für diese Temperatur und Luftfeuchtigkeit.

¹¹ Lehrbuch der Bodenkunde, Scheffer/Schachtschabel 1989.

Die Wasserleitfähigkeit von wassergesättigten Lehmböden liegt zwischen 0.001 mm/sek und 4 mm/sek¹². Wenn man diese Kennwerte auf die Säulen überträgt und Wassersättigung annimmt, würde die Durchlaufzeit zwischen 278 h oder 4.2 min betragen. Mit einer gemessenen Durchlaufzeit von 20.1 h liegt die Wasserleitfähigkeit also bei 0.14 mm/sek in ungesättigten Verhältnissen. Die Wasserleitfähigkeit bei gesättigten Verhältnissen müsste mit einem Tracer bestimmt werden. Dieser Wert beeinflusst die maximale Speicherung von Wasser im Bodenmaterial.

Der Wasserfluss im noch ungesättigten Boden beträgt bei allen drei Säulen ca. 4.5 mm/h (Diagramm 42). Mit dieser Fliessgeschwindigkeit braucht das Wasser 9.25 Tage, um durch die gesamte Säule zu fliessen. Der Durchbruch am Anfang erfolgte aber schon nach 20 Stunden, bei einem Wassergehalt des Materials von 25%. Dies ergäbe eine zehnfach höhere Fliessgeschwindigkeit.

Während der Beregnungszeit von drei Wochen wurden ca. 40 Liter bewässert. Bei 8 Litern Porenvolumen wurde das gesamte Wasser also 5 Mal ausgetauscht. Dies ergäbe eine Fliessgeschwindigkeit von 9.9 mm/h, wobei die Speicherung im Boden zu einer Verlangsamung führt.

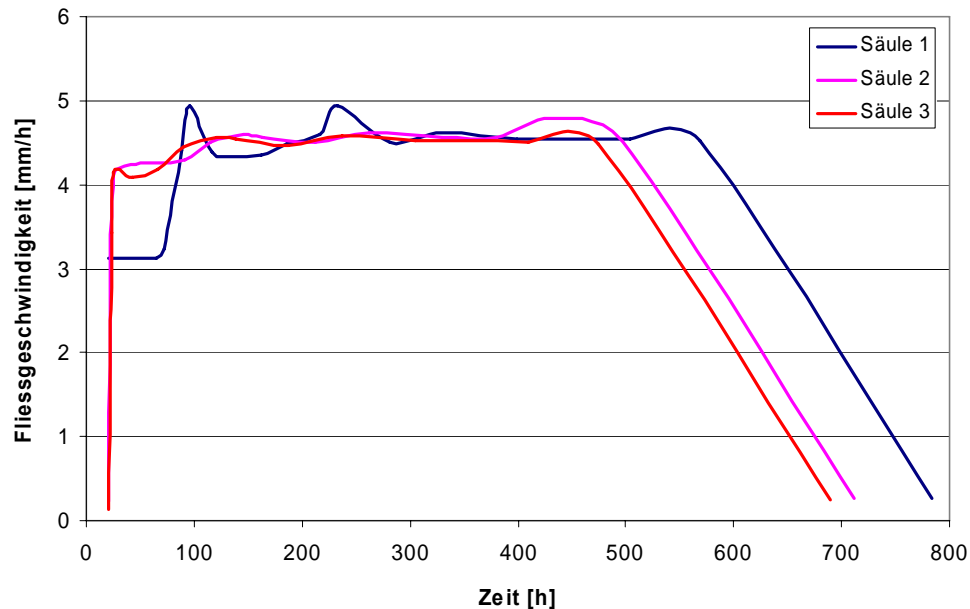


Diagramm 42: Ausflussraten der drei Säulen nach dem Durchbruch.

4.2.2 Partikelaustrag

Der Partikelaustrag findet vor allem am Anfang der Beregnung statt. Mit den ersten 7 bis 9 Litern werden über 50% der totalen Auswaschung ausgetragen. Insgesamt werden zwischen 0.001 (Säule 3) 0.005 Promille (Säule 1 und 2) des Materialgewichtes ausgetragen.

Die höchste, gemessene Partikelaustragskonzentration mit 0.14 g/Liter war in der ersten Probe der Säule 3 zu finden. Bei Säule 2 war sie mit 0.07 g/Liter um die Hälfte kleiner. Dies ist auf das grössere Probenintervall am Anfang der Beprobung der Säule 2 zurückzuführen. Die Austragswerte der ersten Probe der Säule 1 sind mit denen der

¹² Lehrbuch der Bodenkunde, Scheffer/Schachtschabel 1989.

dritten (Säule 2) oder vierten (Säule 3) Probe zu vergleichen. Dort ist der Partikelaustrag mit ca. 0.01 g/Liter schon deutlich tiefer. Am Ende des Versuches sind die Austragswerte fast bei null. Nach Beendigung der Beregnung stieg der Austrag aber nochmals bei allen Säulen auf ca 0.005 g/L an. Dies kann damit erklärt werden, dass Wasser, welches in den Feinporen gespeichert war und jetzt durch die Saugspannung der leer laufenden Grobporen ausgetragen wird, einen wieder etwas erhöhten Partikelaustrag mit sich bringt. Anhand dieser Resultate ist keine Gefahr für eine Verstopfung der Drainageleitungen zu erwarten.

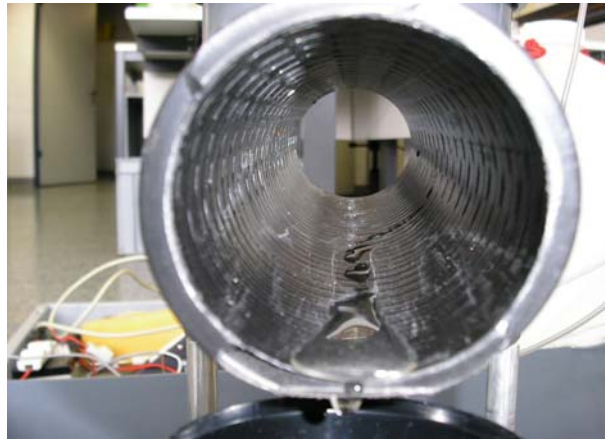


Bild 8: Ausfluss aus dem Drainagerohr.

4.2.3 Schwermetallaustrag

4.2.3.1 Schwermetallgehalte des verwendeten Materials

Von den vier zur Beregnung benötigten 25 Liter Regenanistern (19.4.05, 21.4.05, 27.4.05 und 3.5.05) wurden 3 beprobt. Da der Regen vom 21.4.05 aus demselben Regenkonzentrat wie der vorherige gemacht wurde, wurde auf eine Beprobung verzichtet. Die Schwermetallgehalte der beiden ersten Regenanister sind in derselben Größenordnung. Der Regen vom 3.5.05 weist deutlich höhere Werte auf, was darauf zurückzuführen ist, dass er im Gegensatz zu den vorherigen Regenanistern aus Spargründen mit entionisiertem anstatt mit Millipore-Wasser hergestellt wurde. Die Analyse des entionisierten Wassers hat aber viel höhere Schwermetallwerte als die des Regens ergeben. Dies liegt daran, dass die höchste Fracht immer am Anfang kommt, da sich die Metalle in den Leitungen ablagern und mit dem ersten Wasserstoss ausgewaschen werden. Da für den Regen 25 Liter gebraucht wurden, für die Analyse aber nur einige cl, sind die gemessenen Werte dort viel höher. Der Eintrag der Schwermetalle mit dem Regen ist aber vernachlässigbar, da er nur wenige cm in den Boden infiltriert und dann hängen bleibt.

Auch das verwendete Röhrenmaterial wurde auf eventuelle Auswaschungen und somit Verfälschungen des Experimentes untersucht. Die Werte der in Säure eingelegten Materialien stellen das „worst-case Szenario“ dar. Mit diesen Auswaschungen ist innerhalb des Versuches nicht zu rechnen. Die vom Regen hervorgerufenen Auswaschungen können vernachlässigt werden. Die Tatsache, dass das in Regen eingelegte Drainagerohr mehr Blei freigegeben hat als dasjenige, welches in Säure

eingelegt war, könnte daher kommen, dass eventuell nicht reines HCL verwendet wurde. Allerdings müssten dann die Bleiwerte des Standrohres auch erhöht sein, was sie nicht sind.

Die für die Filtration der Perkolatproben verwendeten Filter haben Schwermetallausträge ergeben, die alle vernachlässigbar sind und weder das Filtrat noch die Partikel beeinträchtigen können.

Die Filter haben ein nicht reproduzierbares Gewicht, da sie stark wasserziehend sind. Für das Gewicht wurde ein Mittelwert errechnet.

4.2.3.2 Transportprozesse

Die Mobilität oder Bindung von Schadstoffen im Boden kann durch den Stofftransport und Austauschprozesse beschrieben werden. Stofftransport kann in gelöster Form, in der Gasphase, in kolloidaler oder partikulärer Form und durch Bio- oder Kryoturbation stattfinden. Des Weiteren werden hier nur die gelöste und die partikuläre Form angeschaut. Die Austauschprozesse in der Bodenlösung können scheinbar durch die Diffusion zwischen Grob- und Feinporen, reversibel durch Lösungsgleichgewichte und Adsorption oder Desorption sowie irreversibel durch Verwitterung, Biota oder den abiotischen Abbau stattfinden. Sowohl der reversible als auch der irreversible Austausch bestimmen die Aufenthaltsdauer von Schwermetallen im Boden.

Wie in der VTB-Arbeit¹³ festgestellt, erhält der verwendete Boden nach der Beurteilungsmethode für die Mobilität von Schwermetallen in Böden nach DVWK (1988) die höchst mögliche Bindungsstärke von 5 (sehr stark).

Der Transport von Stoffen in der gesättigten Zone, also in wässrigen Lösungen kann durch die Advektions- und Dispersionstheorie beschrieben werden. Der dominante Transport in der gesättigten Zone ist die Bewegung des Bodenwassers selbst, die durch das Darcy-Gesetz beschrieben werden kann. Stoffe, die mit dem Bodenwasser in Lösung oder partikulär transportiert werden, unterliegen demselben Bewegungsprozess.

Die Advektion bezeichnet den Transport eines nicht-reaktiven Stoffes mit mittlerer Fließgeschwindigkeit des Bodenwassers. Sie kann mit Adsorptionstheoremen und den mathematischen Gleichungen von Freundlich und Langmuir ausgedrückt werden.

Die Dispersion bezeichnet die Verteilung der Stoffe im Boden. Sie hängt vom Gefüge ab, durch das das Bodenwasser von seiner geraden Fließrichtung abgelenkt wird, also von der Lagerungsdichte, den Korndurchmessern, der Kornform und von dem Ungleichförmigkeitsgrad des Aquifermaterials sowie von der Zeit. Dabei kommt das Maß der Tortuosität ins Spiel. Es beschreibt die zusätzliche Strecke, die ein Teilchen beim Diffusionstransport um ein Korn herum zurücklegen muss.

Der Diffusionsprozess, also die Diffusion in den Kapillaren, kann von der Peclet-Zahl beschrieben werden, ist aber vom Betrag her gegenüber der Advektion gering. Die molekulare Diffusion bewirkt - unabhängig von der Richtung und dem Betrag der Strömungsgeschwindigkeit des Grundwassers - einen Ausgleich von Konzentrationsunterschieden. Infolge der Brown'schen Molekularbewegung gelangen gelöste

¹³ Wiederverwertung von schadstoffbelastetem Bodenmaterial. VTB WS 04/05.

Schadstoffmoleküle von Orten höherer Konzentration zu Orten mit niedrigerer Konzentration. Die in alle Richtungen wirkende Ausbreitung führt zu einer Vermischung.

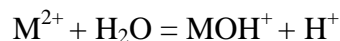
Bei der Betrachtung des Transportes gelöster Stoffe in Wasser in der gesättigten, aber auch der ungesättigten Zone, spielen die Wasserlöslichkeit und die Verteilung des Stoffes eine Rolle. Dabei ist die Wasserlöslichkeit der wichtigste Parameter zur Kennzeichnung der Transportfähigkeit. Stoffe, die mit dem Bodenwasser transportiert werden, legen eine pro Zeitabschnitt geringere Strecke zurück als das Bodenwasser. Diese Verlangsamung einiger Inhaltsstoffe gegenüber dem Bodenwasser wird Retardation genannt und mit dem Retardationsfaktor bestimmt. Ein entscheidender Prozess für die Retardation ist die Adsorption von Stoffen an festen Oberflächen der umströmten Bodenpartikel. Durch diesen Anlagerungsprozess ergibt sich eine Verteilung der Stoffe an die flüssige und feste Phase. Sie wird durch den Verteilungskoeffizienten bestimmt, der das Verhältnis der Konzentration zwischen der an den Feststoff sorbierten Stoffmasse und der im Wasser gelösten Stoffmasse beschreibt.

4.2.3.3 Verfügbarkeit und Löslichkeit

Die biologische Verfügbarkeit der Schwermetalle im Boden wird durch ihre chemischen Eigenschaften und die Art ihrer Bindung an die Bodenmatrix bestimmt.

Es gibt folgende Bindungen:

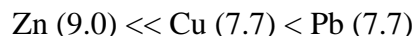
- Bindung an Eisen- und Aluminiumoxide-/hydroxide: Die Adsorptionskapazität nimmt mit steigendem pH zu. Nicht mehr austauschbar sind die Schwermetalle, wenn sie bei der Ausfällung in die Struktur eingebaut werden und wenn sie in die Mikroporen der Partikel diffundieren. Die Selektivitätsreihe lautet folgendermassen: $Pb > Cu > Zn$. Viele Schwermetalle hydrolysieren im pH-Bereich der Böden partiell, sodass sie in der Bodenlösung nicht nur als M^{2+} -Ionen, sondern bei steigendem pH-Wert immer stärker auch als MOH^+ -Ionen vorliegen. Diese Ionenform wird spezifisch, also bevorzugt adsorbiert. Dabei werden natürlich Protonen freigesetzt. Die Adsorption der Schwermetalle steigt also mit ihrer Neigung zur Bildung von Hydroxy-Komplexen (MOH^+). Dies geschieht durch die Reaktion:



und die Hydrolyse Konstante lautet entsprechend:

$$K_1 = (MOH^+) * (H^+) / (M^{2+}).$$

Die Neigung zur Bildung von Hydroxy-Komplexen kann also mit dem pK_1 Wert beschrieben werden. Ein niedriger Wert bedeutet, dass bereits bei entsprechend niedrigen pH-Werten Hydroxy-Komplexe gebildet werden. Deshalb nimmt die spezifische Adsorption der Schwermetalle mit abnehmenden pK_1 -Werten in der Reihenfolge



stark zu. Bei gleichen pK_1 -Werten, wie bei Cu und Pb, wird das grössere Ion, hier also Pb stärker adsorbiert. Zn wird daher erst bei relativ hohen pH-Werten spezifisch adsorbiert. Cu und Pb bereits bei niedrigeren pH-Werten.

- Bindung an Tonminerale: Die Schwermetalle werden an den negativ geladenen Tauschern gebunden, d.h. sie werden gegen ein anderes Ion ausgetauscht, vor allem Pb und Cu gegen Mg^{2+} und Ca^{2+} . Dies ist ein reversibler Austausch.
- Bindung an Huminstoffe: Die Schwermetalle bilden mit Humin- und Fulvosäuren Komplexe. Mit sinkendem pH-Wert tritt das Proton in Konkurrenz zu den Schwermetallen. In sauren Böden sind daher die relative Verfügbarkeit und die Mobilität der Schwermetalle grösser als in neutralen Böden. Bindungen mit Pb^{2+} und Cu^{2+} ergeben stabilere Komplexe, sie werden anders gebunden als Zn^{2+} .

Obwohl alle drei Säulen etwas unterschiedliche Auswaschungsverläufe für die drei Schwermetalle aufzeigen, wird kumulativ gesehen von allen drei Säulen ungefähr gleichviel des jeweiligen Metalls ausgewaschen. Für Kupfer sind es gelöst zwischen 570 und 660 μg , beim Zink zwischen 64 und 113 μg und beim Blei zwischen 74 und 115 μg . Beim partikulären Austrag sieht es ähnlich aus, dort werden beim Kupfer zwischen 3.6 und 7.8 μg , beim Zink zwischen 7 und 10 μg und beim Blei zwischen 15 und 33 μg ausgetragen. Die Reihenfolge der Säulen mit dem maximalen und dem minimalen Austrag ist Tabelle 17 zu entnehmen.

Tabelle 17: Verteilung des maximalen und des minimalen Austrages auf die drei Säulen.

| | gelöst | | | partikulär | | |
|------------|--------|----|----|------------|----|----|
| | Cu | Zn | Pb | Cu | Zn | Pb |
| Max | 1 | 1 | 3 | 1 | 1 | 1 |
| Min | 3 | 2 | 1 | 2 | 2 | 3 |

Säule 1 wäscht sowohl gelöst als auch partikulär am meisten aus. Nur beim Blei in Lösung ist der Austrag in Säule 3 grösser als in Säule 1.

Dass Säule 1 kumulativ gesehen fast überall mehr ausgewaschen hat als die beiden anderen Säulen, liegt daran, dass die Laufzeit des Versuches länger war. Säule 1 wurde 72h länger beregnet als Säule 2 und 95h länger als Säule 3.

Das Verhältnis von partikulär zu gelöst ausgetragenen Schwermetallen ist in Tabelle 18 ersichtlich.

Tabelle 18: Verhältnis von partikulär zu gelöst ausgetragenen Schwermetallen.

| Totalaustrag aller drei Säulen | | | |
|---------------------------------------|--|------------------------------------|----------|
| | partikulär [μg] | gelöst [μg] | % |
| Kupfer | 15.01 | 1816.68 | 0.83 |
| Zink | 24.87 | 283.52 | 8.77 |
| Blei | 70.69 | 269.55 | 26.23 |

Vom Kupfer wird also praktisch alles gelöst ausgewaschen, wohingegen das Blei zu 26% partikulär ausgetragen wird. Der partikuläre Schwermetallaustrag ist so gering, dass er gegenüber dem gelösten keine grosse Rolle spielt.

Tabelle 19 zeigt den Totalgehalt des in die Säulen eingefüllten Bodens, sowie die davon ausgetragene Menge und den Anteil.

Tabelle 19: Anteil der ausgewaschenen zu den im Boden vorhandenen Kupfer-, Zink- und Bleigehalten. Total wurden 55.2 kg Bodenmaterial in die drei Säulen eingefüllt.

| | Totalgehalt des Säulenmaterials | Totaler Austrag | Total ausgetragener Anteil |
|---------------|------------------------------------|-----------------|-------------------------------|
| | [g] | [mg] | % |
| Kupfer | 2.91 | 1.83 | 0.063 |
| Zink | 27.64 | 0.31 | 0.001 |
| Blei | 25.75 | 0.34 | 0.001 |

Es wird also von allen drei Schwermetallen weniger als ein Promille ausgewaschen. Oder anders ausgedrückt, es könnte 1590 mal soviel Kupfer, 89161 mal soviel Zink und 75735 mal soviel Blei ausgewaschen werden, bis das Bodenreservoir erschöpft wäre. Diese Austragswerte ergaben sich aus den drei Wochen Beregnung, die mit einer 35-fachen Überhöhung des Regens zwei Jahre mit mittlerem Niederschlag in Horw simulieren.

Die Reihenfolge der ausgewaschenen Gehalte ist vom höchsten zum tiefsten:

- in Lösung: Cu > Zn > Pb (bei Säule 3 Pb>Zn)
- partikulär: Pb > Zn > Cu

Wie man an dieser Reihenfolge erkennen kann, wird in Lösung vor allem Kupfer ausgewaschen, wohingegen Blei beim partikulären Austrag eine Rolle spielt.

Die nach Abschluss der Beregnung wieder erhöhten Schwermetall-Austräge in den letzten Proben, sowohl partikulär als auch in Lösung kommen daher, dass jetzt Wasser, welches in Feinporen gespeichert war, ausfliessen kann, weil in den leer laufenden Grobporen ein Unterdruck entsteht. Dieses Wasser war natürlich länger in Berührung mit dem Bodenmaterial als dasjenige, welches durch präferentiellen Fluss oder durch Grobporen durch die Säule geflossen ist und hatte eine dementsprechend längere Reaktionszeit mit dem Bodenmaterial.

Der Metall-Anteil im Partikelaustrag beträgt im Durchschnitt 0.04% des Austrages oder 400 mg/kg. Der grösste Anteil davon ist Blei mit 63.3%, Zink erreicht einen Anteil von 23.1% und Kupfer von 13.4%. Auch hier sieht man wieder die verstärkte Auswaschung von Blei in partikulärer Form im Gegensatz zu Kupfer und Zink, die in erster Linie gelöst ausgewaschen werden (Tabelle 20 und Diagramm 43).

Tabelle 20: Metall-Anteil der Fraktion am gesamten Partikelaustrag.

| | Partikelaustrag | davon Cu | davon Zn | davon Pb | davon total Metall | Metall Anteil |
|---------|-----------------|-------------|-------------|-------------|-----------------------|------------------|
| | [µg] | [µg] | [µg] | [µg] | [µg] | [%] |
| Säule 1 | 92626.1 | 7.76 | 10.48 | 32.51 | 50.75 | 0.05 |
| Säule 2 | 88373.2 | 3.61 | 7.72 | 22.91 | 34.24 | 0.04 |
| Säule 3 | 86537.8 | 3.64 | 6.67 | 15.27 | 25.58 | 0.03 |

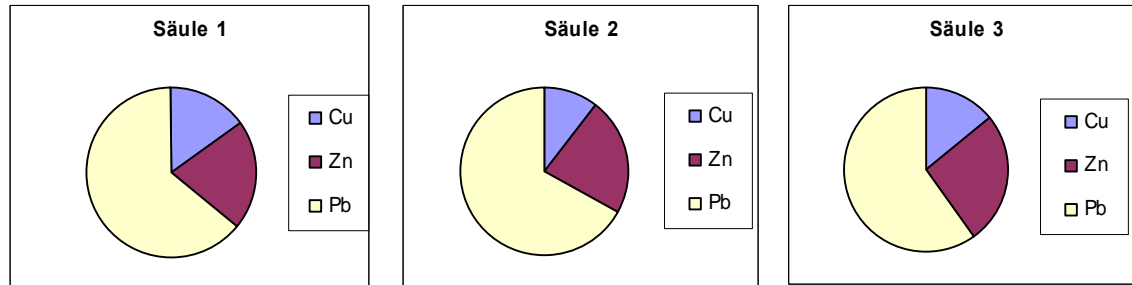


Diagramm 43: Anteile von Kupfer, Zink und Blei am Metallgehalt des Partikelaustrages.

Bei einer Belastung des Materials mit 53 mg/kg Kupfer, 501 mg/kg Zink und 467 mg/kg Blei, also einem Metall-Anteil von 1021 mg/kg, würde das heissen, dass die feinen Partikel, welche ausgewaschen werden, mit 400mg/kg Metall-Gehalt weniger belastet sind als das gesamte Bodenmaterial. Dies wäre aber nicht verständlich, da das gesamte Material durch Steine usw. verdünnt sein sollte. Deshalb sollten die Feinanteile stärker belastet sein als die grösseren Partikel. Die oben festgestellte Tatsache ist damit zu erklären, dass das Material von den Haufen auf 8 mm gesiebt und in die Säulen eingefüllt wurde. Von diesem Material wurde ein Teil auf 2 mm für die XRF-Analyse gesiebt, die den Wert von 1021 mg Schwermetall/kg Erde erbracht hat. Von Auge aus konnte man sehen, dass die Partikel, die aus den Säulen ausgewaschen worden sind, kleiner als 2 mm gewesen sind und somit weniger belastet sind als die > 2 mm Fraktion. Die schwermetallhaltigste Korngrössenfraktion hat also eine Grösse von ca. 2 mm.

In Diagramm 44 ist der Weg des Bodenmaterials nochmals dargestellt. Von dem 8 mm grossen Material wurde ein Teil auf 2 mm gesiebt und der Schwermetallgehalt (1021 mg/kg) gemessen. Die mittels ICP und AAS ermittelten Werte (400 mg/kg) stammen von den ausgewaschenen Partikeln, die kleiner als 2mm sind.

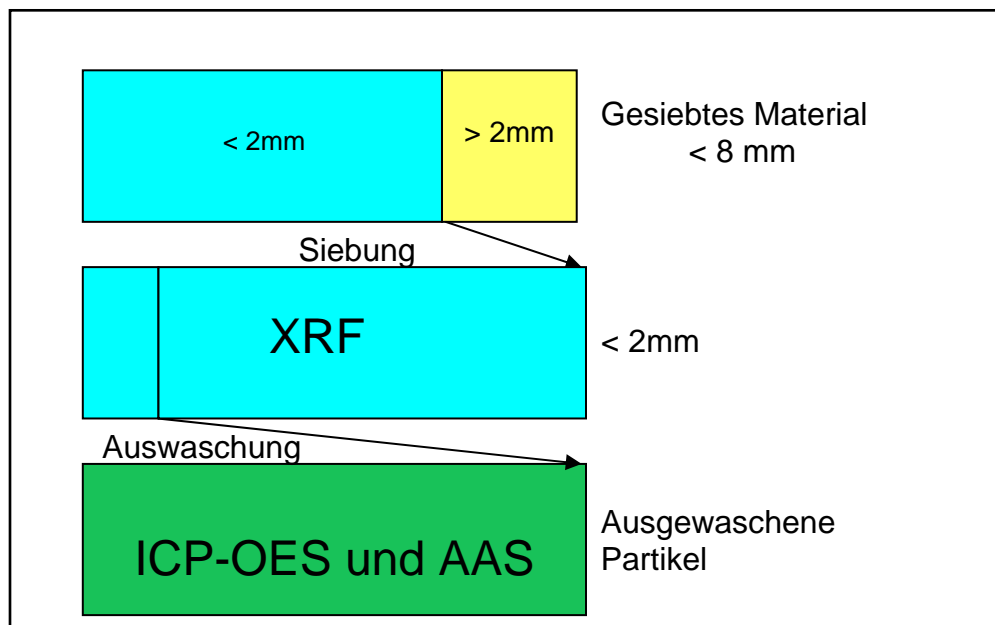


Diagramm 44: Fraktionen des Bodenmaterials in denen die Schwermetallgehalte gemessen wurden.

4.2.3.4 Kupfer

Für die Ernährung jedes Lebewesens ist Kupfer essentiell. Es kann aber im Überschuss toxisch wirken. Der mittlere Gehalt in der kontinentalen Kruste beträgt 35 mg/kg. Mit einem Wert von 53 mg/kg liegt der Gehalt des untersuchten Bodens nur leicht darüber. In landwirtschaftlich genutzten Böden liegt die Kupferkonzentration in der Bodenlösung um 0.005 – 0.08 mg/L¹⁴. Im Ausfluss der Säulen wird im Durchschnitt eine Kupferkonzentration von 0.0175 mg/L gemessen. Der Ausfluss liegt also im Bereich der normalen Belastung von landwirtschaftlich genutzten Böden, dabei ist zu beachten, dass diese schon eine gegenüber unbewirtschafteten Flächen erhöhte Belastung haben. Diese Werte stehen im Konflikt mit den von der VBBo gegebenen Grenzwerten.

Der Gesamtgehalt des Kupfers kann in 6 Reservoir aufgeteilt werden:

- 1) lösliche Spezies, wie anorganische und organische Komplexe in der Bodenlösung
- 2) austauschbares Kupfer
- 3) stabile, organische Komplexe im Humus
- 4) durch Mangan-, Eisen- und Aluminiumoxidhydrate adsorbiertes Kupfer
- 5) durch kolloidale Ton-Humus-Komplexe adsorbiertes Kupfer
- 6) im Kristallgitter der Bodenmineralien gebundenes Kupfer.

Untersuchungen zu den Bindungsformen des Kupfers im Oberboden haben ergeben, dass 25 – 75 % in organischen Bindungen, 15 – 70% an Mn- und Fe-Oxide gebunden sind und 1 – 10 % in silicatischer Bindung vorliegen. Kupfer ist in Böden also vor allem an die organische Substanz und an Mangan- und Eisenoxide gebunden.¹⁵

Bei neutralen bis alkalischen Bodenreaktionen, wie wir sie in diesem Boden vorgefunden haben, überwiegen die oxidisch gebundenen Anteile. Hier kann der Anteil sogar bis zu 80% betragen. Der Hauptteil dieses oxidisch gebundenen Kupfers liegt dann in schlecht kristallinen Eisenoxiden vor. Deshalb ist der Anteil des austauschbaren Kupfers bei pH-Werten über 5 sehr gering (< 1%).

Bei pH-Werten über 6.5 treten Hydroxo-Cu-Komplexe (CuHCO_3^+ , CuCO_3^0) und bei pH-Werten über 7.5 auch Carbonato-Cu-Komplexe in der Bodenlösung auf. Der pH-Wert ist also der wichtigste Faktor bei der Steuerung der Verfügbarkeit von Cu^{2+} .

Wenn allerdings organische Komplexbildner vorhanden sind, liegt Kupfer bei pH-Werten über 6 fast ausschliesslich (>99%) in Form organischer Komplexe in der Bodenlösung vor. Adsorbiertes Kupfer wird vor allem durch niedermolekulare Komplexbildner mobilisiert und bewirkt so eine Erhöhung der Cu-Lösungskonzentration. Bei den hier gemessenen pH-Werten um 7.3 liegt also fast alles Kupfer in Komplexen vor, die leicht löslich sind. Deshalb wird alles ausgetragene Kupfer in löslicher Form ausgewaschen. Für Kupfer muss also nur der Austrag in Lösung berücksichtigt werden. Der in partikulärer Form kann vernachlässigt werden. Aufgrund der grossen Auswaschung von Calcium, kann gesagt werden, dass das gelöste Kupfer vorwiegend in Karbonat-Kupfer-Komplexen vorgelegen haben muss.

Es ist erstaunlich, dass Kupfer stärker als die beiden anderen Metalle ausgewaschen wird, obwohl der Boden erheblich weniger mit Kupfer belastet ist als mit Zink und Blei. Dies

¹⁴ Lehrbuch der Bodenkunde, Scheffer/Schachtschabel 1989.

¹⁵ Lehrbuch der Bodenkunde, Scheffer/ Schachtschabel 1989.

kann aber mit der Auswaschung von Kupfer als gelöste Komplexe erklärt werden. Wie von den Batchversuchen bestätigt, wird Kupfer hauptsächlich in organischen Komplexen gelöst ausgetragen. Dafür müssen organische Liganden vorhanden sein. Durch die Umlagerung des Bodenmaterials wird es gut durchlüftet, zudem gelangen andere Schichten in die Nähe des Ausflusses, als natürlich dort liegen würden. Dies sowie die kontinuierlich warme Temperatur im Labor tragen zur rasanten Vermehrung der mikrobiellen Population bei. Die erhöhte Anzahl an Mikroorganismen produziert also mehr organische Säuren als dies unter natürlichen Bedingungen geschehen würde. Die organischen Säuren wirken als Liganden und lösen damit mehr Kupfer, das ausgetragen werden kann. Der spätere Rückgang der Auswaschung und somit zuerst der freien Liganden rührt von der Bewässerung her, die anaerobe Bedingungen im Boden schafft und somit die mikrobielle Produktion einschränkt. Zur Verifizierung dieser Hypothese könnte man die organischen Liganden künstlich vernichten (z.B. mit Ozon) und den danach bewirkten (wahrscheinlich tieferen) Austrag messen. Diese Bedingungen treten vor allem wegen der Verschiebung des Bodens in das Labor auf. Aber auch in natürlicher Umgebung sollte bei der Wiederverwendung von mit Kupfer belastetem Material darauf geachtet werden, dass es direkt nach der Umlagerung zu einem erhöhten Austrag durch den oben beschriebenen Mechanismus kommen kann, wenn auch nicht in diesem Ausmass. Ein solcher Boden sollte also nicht an sonnigen Stellen ausgebracht werden, damit die Bodentemperaturen nicht durch die Sonneneinstrahlung erhöht werden. Auch die Nähe von Gewässern sollte man bei der Schüttung von kupferhaltigen Materialien meiden, um direkte Einflüsse dorthin zu verhindern. Diese Problematik trifft auf viele Böden zu, da besonders durch die Ausbringung von Klärschlamm auf Felder zur Düngung, eine erhöhte Belastung geschaffen wurde. Bei einem an sonniger Lage gelegenen Feld, das durch die Bewirtschaftung umgepflügt wird, könnte es also genau zu diesem Effekt kommen.

Der Grenzwert laut VBBo für die Einleitung in Gewässer nach weitgehender Durchmischung ist in Tabelle 21 aufgezeigt.

Tabelle 21: Grenzwert als Einleitbedingung für Kupfer in einen Vorfluter gemäss VBBo.

| | gesamt | gelöst |
|-----------|--------|--------|
| | [mg/l] | [mg/l] |
| Cu [mg/l] | 0.005 | 0.002 |
| Cu [ppb] | 5 | 2 |

Die Werte aller drei Säulen liegen deutlich über den geforderten 0.002 mg/L des gelösten Teils. Dadurch wird auch der Grenzwert für den Gesamtgehalt überstiegen. Das Perkolat darf also nicht ungeklärt in einen Vorfluter geleitet werden, sondern muss der ARA zugeführt werden.

4.2.3.5 Zink

Wie Kupfer ist auch Zink für die Ernährung von Tieren und Pflanzen essentiell und wirkt bei einer Überdosis toxisch. Da nur diejenige Fraktion, die löslich ist oder in Lösung gebracht werden kann, bioverfügbar ist, ist es von Bedeutung zwischen der Gesamtmenge im Boden und demjenigen Teil, der in Formen übergehen kann, die in Lösung gebracht werden können, zu unterscheiden. Der mittlere Gehalt in der kontinentalen Kruste beträgt

70 mg/kg. Der Gehalt von unbelastetem Boden schwankt oft zwischen 10 und 80 mg/kg¹⁶. Das Bodenmaterial des Mittelstreifens übertrifft diese Werte mit 500 mg/kg (siehe 3.1.5) um ein Vielfaches. Die Zinkgehalte in Bodenlösungen von landwirtschaftlich genutzten Böden liegen bei pH-Werten zwischen 5 und 7.5 um 0.001 - 0.4 mg/L. Wiederum liegen die hier gemessenen Werte mit 0.003 – 0.005 mg/L eher im unteren Bereich. Säule 2 allerdings übersteigt diesen Wert mit 19 mg/L deutlich. Auch hier ist wieder der enorme Austrag aus der ersten Probe zu erwähnen.

Im Boden gibt es fünf Reservoirs für Zink:

- 1) Wasserlösliches Reservoir: Fraktion in der Bodenlösung
- 2) Austauschbares Reservoir: elektrostatisch an geladene Bodenpartikel gebundene Ionen
- 3) Adsorbiertes, chelatisiertes oder komplex gebundenes Reservoir: an organische Liganden gebundene Metalle
- 4) Reservoir der sekundären Tonmineralien und unlöslicher Metalloxide
- 5) Reservoir der primären Mineralien.

Zink ist zu grossen Teilen in Silikaten gebunden durch teilweisen Ersatz von Mg^{2+} und Fe^{2+} im Gitter der Silikate. Bei hohen Belastungen ist Zink vor allem an die organische Substanz gebunden, an Fe, Mn, Al-Oxide adsorbiert oder wie oben erwähnt im Gitter von Tonmineralien und anderen Silikaten festgelegt. Dabei nimmt die Affinität von Zn gegenüber Mn- und Fe-Oxiden bei einem Anstieg des pH Wertes über 7 stark zu. In diesem Fall liegen 40 bis 85% des gesamten Zinkes in dieser Form vor. Dann treten auch Zink-Silikate und Zn- Carbonate auf. Ein freies Zn^{2+} -Ion fällt aus der Bodenlösung aus, wenn das Löslichkeitsprodukt seiner Verbindung mit einem Reaktionspartner überschritten wird. Ausfällungsprodukte bilden sich mit Hydroxiden, Carbonaten, Phosphaten, Sulfiden, Molybdaten und verschiedenen organischen Anionen. Wenn die Konzentrationen dieser Anionen bekannt sind, kann die maximale Aktivität des Zn^{2+} berechnet werden. Der Gehalt an austauschbarem Zink ist bei pH-Werten über 6 also sehr gering.

Wie Kupfer wird auch Zink fast nur in Lösung ausgetragen. Der enorm hohe Austrag in der ersten Probe der Säule 2 ist sowohl in Lösung, als auch partikulär gut zu erkennen. Auch die anfänglichen Proben der anderen zwei Säulen zeigen einen erhöhten Zinkaustrag. Dieser Austrag korreliert bei allen drei Säulen gut mit dem Austrag von Ammonium. Er kommt daher, dass das Zink vom Ammonium von den Kationen-austauschplätzen an der Oberfläche des Materials verdrängt wird. Da das Ammonium an die Oberfläche adsorbiert, muss das Zink desorbieren, geht also in Lösung und wird ausgewaschen. Dieser Effekt betrifft vor allem Zink, weil dieses den höchsten pK-Wert hat und dementsprechend am schwächsten von den drei Metallen adsorbiert ist (4.2.3.3). Der partikuläre Austrag wäre ohne die erhöhte Salzkonzentration in der Lösung wahrscheinlich noch höher, da dadurch die Kolloide zu grösseren Partikeln aggregieren und nicht ausgewaschen werden.

Die gesetzlich vorgegebenen Werte werden bis zu einem Durchlaufvolumen von 10 bis 12 Litern überschritten. Anschliessend liegen sie klar unter dem Grenzwert (Tabelle 22).

¹⁶ Lehrbuch der Bodenkunde, Scheffer/Schachtschabel 1989.

Auch der Gesamtaustrag wird dann nicht mehr überschritten, da der grösste Teil des Zinkes in Lösung ausgewaschen wird.

Tabelle 22: Grenzwert als Einleitbedingung für Zink in einen Vorfluter gemäss VBBo.

| | gesamt | gelöst |
|-----------|--------|--------|
| | [mg/l] | [mg/l] |
| Zn [mg/L] | 0.02 | 0.005 |
| Zn [ppb] | 20 | 5 |

4.2.3.6 Blei

Im Gegensatz zu den beiden vorhergegangenen Metallen spielt Blei keine essentielle Rolle für Tiere oder Pflanzen. Auf Säugetiere wirkt es allerdings toxisch. Der mittlere Blei-Gehalt der kontinentalen Kruste liegt bei 15 mg/kg, für den unbelasteter Böden findet man mehrere Werte, die von 2 bis 60 mg/kg gehen. Auch hier liegt der untersuchte Boden mit 466 mg/kg deutlich über den Normalwerten. Böden stellen eine Senke für anthropogenes Blei dar. Dieses kommt aus verschiedenen Quellen, wie zum Beispiel aus der Düngung, der Klärschlammasbringung in die Landwirtschaft, dem Bergbau und der Verhüttung oder wie in diesem Fall, den Autoabgasen. Früher wurde Blei dem Autobenzin zugegeben, da dadurch eine gleichmässige Verbrennung zustande kommt und das so genannte Klopfen unterdrückt wird. In der Literatur findet man Angaben, dass bei den meisten Strassen ein 15 m breiter Streifen besteht, in dem die Bleigehalte deutlich erhöht sind. Blei und seine Verbindungen sammeln sich in Böden an, weil sie eine geringe Löslichkeit haben und mikrobiell fast nicht abgebaut werden können. Es hat also eine lange Verweilzeit und ist lange bioverfügbar. Im Gegensatz zu Zink ist Blei sehr immobil im Boden und hat bei pH-Werten über 5 eine sehr geringe Löslichkeit. Erst bei sauren Böden um pH 4.5 nimmt die Löslichkeit und damit die Verlagerbarkeit und Verfügbarkeit deutlich zu.

Die Hauptkompartimente für Blei sind:

- 1) die Bodenlösung
- 2) die Kationenaustausch- und Adsorptionsflächen von Ton und Humus
- 3) gefällte Formen, sekundäre Eisen- und Manganoxide und Erdalkalicarbonate
- 4) der Bodenhumus
- 5) Silikatgitter.

Blei wird von allen Schwermetallen mit am stärksten durch spezifische Adsorptionsprozesse gebunden. Wie bei den zwei anderen behandelten Metallen, weisen Fe-, Al- und Mn-Oxide eine hohe, mit dem pH ansteigende Bindungskapazität für Blei auf. Das an Oxide gebundene Blei kann bei pH-Werten, die grösser als 4.5 – 5 sind, nur zu sehr geringen Anteilen von Alkali- und Erdalkalitionen desorbiert werden. Bei mässig saurer bis alkalischer Bodenreaktion können dann 75 – 85% des gesamten Bleis in oxidischer Bindung vorliegen. In kalkhaltigen Böden herrschen neben kationischen Bleispezies neutrale Komplexe vor. In diesem Fall wird das Blei vorwiegend partikulär ausgetragen, d.h. es liegt in Form von Fe-, Mn- oder Al-Komplexen vor, die bei alkalischen pH-Werten eine sehr hohe Bindungskapazität für Blei haben. Das ausgewaschene Blei wird also nicht gelöst, sondern mit den Partikeln als Oxid ausgewaschen. So ist auch zu erklären, dass der Blei-Austrag später einsetzt als der des Zinks. Zink wird durch

Ammonium an den Partikeloberflächen verdrängt und so in die Lösung gebracht und ausgewaschen, Blei braucht länger, bis es mit den Partikeln ausgewaschen wird. Das plötzliche Abfallen der ohnehin schon kleinen Frachten der gelösten Blei-Proben nach 12 Litern ist darauf zurückzuführen, dass das schon in der Bodenlösung vorliegende Blei und das durch Kationenaustausch freigesetzte ausgewaschen wurden. Danach erfolgt fast der gesamte Austrag in Form von Oxiden.

Der Grenzwert für gelöstes Blei (Tabelle 23) ist tiefer festgelegt als derjenige der beiden anderen Schwermetalle. Er wird von allen drei Säulen deutlich überschritten, ausser von Säule 1, aus der nach ca. 12 Litern Beregnung fast kein Blei mehr ausgewaschen wird.

Tabelle 23: Grenzwert als Einleitbedingung für Blei in einen Vorfluter gemäss VBBo.

| | gesamt | gelöst |
|-----------|--------|--------|
| | [mg/l] | [mg/l] |
| Pb [mg/L] | 0.01 | 0.001 |
| Pb [ppb] | 10 | 1 |

Obwohl fast 30 % des gesamten Austrags in partikulärer Form ausgewaschen werden, würde der Gesamtgehalt meistens knapp eingehalten. Das Wasser darf aber trotzdem nicht ohne Behandlung in einen Vorfluter eingeleitet werden, da zuviel Blei im Perkolat gelöst ist. Der Grenzwert für den gelösten Anteil ist so tief festgesetzt worden, weil Blei im Boden fast nicht löslich und somit immobil ist. Wenn es aber gelöst ist, kann es ins Grundwasser transportiert werden, was schädlich ist, da es eine toxische Wirkung auf den Menschen hat.

4.2.4 Austrag von Makroanionen und -kationen

Um eine Nährstoff-Auswaschung zu verhindern, sind nur 3% aller mobilisierbaren Ionen in Lösung. Die restlichen 97% sind an die Matrix gebunden. Die Konzentration und Zusammensetzung der Bodenlösung hängt von der Ionenaustausch- und Adsorptionseigenschaft der Matrix ab. Diese beiden Faktoren sind vom pH-Wert abhängig.

Die Anionen-Kationen Bilanz ist für die Austauschvorgänge entscheidend. Unter dem Begriff Kationenaustausch versteht man die Adsorption von Kationen an negativ geladenen Bodenbestandteilen. Die Adsorption ist die Anlagerung gasförmiger oder gelöster Stoffe an Oberflächen von festen Bodenbestandteilen. Damit ist immer auch die Desorption, also der Übertritt einer äquivalenten Menge anderer Kationen in die Bodenlösung verbunden.

Kationen sind auf diese Weise in einer Form im Boden, aus der sie nur durch Austausch gegen andere Kationen in die Bodenlösung übertreten können und somit erst dann verlagert werden können. Dadurch wird der Ausfluss aus dem Kompartiment verzögert.

Unter der Kationenaustauschkapazität KAK versteht man die Summe der austauschbaren Kationen. Die KAK hängt vom Gehalt an Tonmineralen und Huminstoffen, der Grösse ihrer zugänglichen Oberfläche und der Art und Höhe der Ladung ab. Oxide und Hydroxide dagegen sind für die Anionenadsorption bedeutend.

Die Bindung austauschbarer Kationen setzt voraus, dass die Oberfläche der Austauscher negativ geladen ist. Dies kann durch isomorphen Ersatz oder durch den Anstieg der OH-Konzentration in der Bodenlösung hervorgerufen werden, wie schon beim Schwermetall erklärt wurde. Deswegen dissoziieren Protonen dann vom Austauscher und hinterlassen dort negative Ladung, die anschliessend durch ein Kation abgesättigt wird. Die Kationensorption nimmt mit steigendem pH zu, die Anionensorption mit sinkendem pH-Wert. Mit steigender Salzkonzentration nimmt die Kationen- wie Anionensorption zu.

Beim pH-Wert 7 ist also die gesamte KAK_{pot} durch Ca, Mg, K und Na gesättigt und die potentielle KAK ist gleich der effektiven KAK. Nimmt der pH-Wert ab, wird zuerst nur die variable Ladung protoniert und hierfür Ca, Mg, K und Na ausgetauscht. Dadurch sinkt die KAK_{eff} , da die eingetauschten Protonen nicht mehr austauschbar sind.

Spezifische Adsorption tritt auch bei Schwermetallen auf.

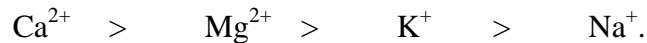
Wie in der untenstehenden Tabelle 24 ersichtlich ist, werden mehr Anionen und Kationen ausgewaschen als mit dem Regen eingetragen werden.

Tabelle 24: Anionen- und Kationen-Bilanz. Negative Werte bezeichnen einen Austrag.

| Anionen | Säule 1 | Säule 2 | Säule 3 | Kationen | Säule 1 | Säule 2 | Säule 3 |
|----------------|---------|---------|---------|-----------------|---------|---------|---------|
| | [g] | [g] | [g] | | [g] | [g] | [g] |
| Sulfat | -0.28 | -0.18 | -0.18 | Kalzium | -1.79 | -1.59 | -1.49 |
| Nitrat | -1.71 | -1.63 | -1.73 | Magnesium | -0.20 | -0.17 | -0.16 |
| Chlorid | -0.01 | -0.02 | -0.01 | Kalium | -0.16 | -0.15 | -0.13 |
| | | | | Natrium | -0.09 | -0.08 | -0.087 |

Für die Bindung der positiv geladenen Ionen sind die vorhandenen Tauscher, die Konzentration der Lösung und die Art des Ions verantwortlich. Wichtig dafür sind die Ladungsgrösse des Ions, die Ionengrösse, die Ladungsdichte der Oberfläche, die Ionenstärke der Bodenlösung sowie der pH-Wert des Bodens. Daraus ergibt sich dann

folgende Selektivitätsreihenfolge, die sich mit der in Tabelle 24 gefundenen Reihenfolge deckt:



Calcium ist Haupt- und Nebenbestandteil in vielen Gesteinen. Bei der Verwitterung wird es aus den Mineralien herausgelöst und mit dem Sickerwasser ausgewaschen oder in austauschbarer Form an negative Oberflächen von Tonmineralien und Huminstoffen gebunden. Deshalb liegt ein wesentlicher Teil des gesamten Ca in austauschbarer Form vor. In tieferen Bodenhorizonten kann es als Calcit wieder ausfallen und so zu Kalkanreicherungen führen. Weil es schnell in die Bodenlösung nachgeliefert werden kann, ist es gut pflanzenverfügbar.

Die pH-Abhängigkeit der Konzentrationen der Carbonatspezies sind in Diagramm 45 zu sehen.

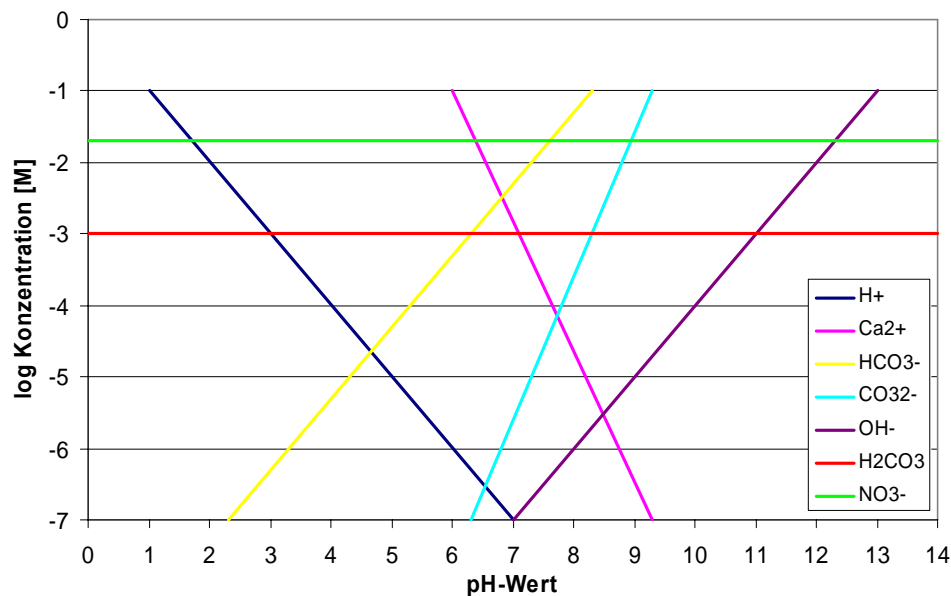


Diagramm 45: pH-Abhängigkeit der Konzentrationen der Carbonatspezies.

Natrium ist nur sehr schwach gebunden und wird schnell ausgewaschen. Die Auswaschung der beiden anderen Kationen ist abhängig von der Fixierung und der Sättigung der Böden und des Sickerwassers, der Sickerwassermenge und der Zufuhr anderer Salze. Auch Magnesium wird bei der Verwitterung gelöst und wie Calcium ausgewaschen oder gebunden. Allerdings ist die Bindung etwas schwächer als beim Calcium.

Von den Anionen wird Nitrat am stärksten ausgetragen, weil es kaum adsorbiert ist und dementsprechend leicht ausgewaschen werden kann. Auch Chlorid und Sulfat sind nur unspezifisch adsorbiert, und können leicht ausgewaschen werden. Die Sulfatauswaschung am Anfang kommt auch aus den aeroben Bedingungen, die zu Anfang des Versuches in den Säulen herrschen. Organisch gebundener Schwefel wird durch mikrobielle Oxidation zu SO_4^{2-} umgewandelt und kann dann ausgewaschen werden. Unter anaeroben Bedingungen wird das gebildete S^{2-} an das ebenfalls reduzierte Eisen gebunden und als FeS ausgefällt. Somit nimmt der Austrag mit der Zeit wieder ab.

Die in den Resultaten erwähnte Differenz steht auf Seite der Anionen für Nitrat, auf der Kationenseite für Ammonium. Allerdings repräsentiert diese Differenz nur den Überschuss des einen Ions (Nitrat oder Ammonium) gegenüber dem anderen. Den Messwerten zufolge liegt die Auswaschung dieser beiden Ionen vor allem in den ersten 6 Litern des Ausflusses weit höher als hier dargestellt. Dies bestätigen auch die gemessenen Werte, die allerdings oberhalb der gegebenen Kalibration lagen und deshalb nicht verwendet wurden. Da die Kalibrationen für Nitrat aber linear verlaufen, kann angenommen werden, dass die gemessenen Werte in Tabelle 52 und Tabelle 53 realistisch sind. Im weiteren Verlauf des Experimentes stimmen die gemessenen Gehalte an Nitrat und die berechnete Differenz gut überein.

In den ersten Proben wird Ammonium ausgetragen. Als Kation kann es nur ausgetragen werden, weil es innerhalb der untersten Schichten verlagert wird, aber weiter unten kein Boden mehr ist und es deshalb ausgewaschen wird. In Diagramm 46 sieht man im ersten Kasten die Verteilung von Ammonium im Boden mit zunehmender Tiefe. Wenn die Struktur bei einer Umlagerung zerstört wird, sind die Gehalte in den obersten Schichten erhöht. Dies kommt, wie oben beschrieben, aus der erhöhten mikrobiellen Aktivität wegen der besseren Durchlüftung und eventuell einer höheren Temperatur. An der Grenzschicht zwischen altem und neuem Material nimmt der Ammoniumgehalt schlagartig ab. Mit der Zeit wird Ammonium trotz seiner positiven Ladung etwas weiter nach unten gewaschen, sodass sich die Gehaltskurve wieder dem Ausgangszustand vor der Schüttung anpasst. Wenn aber die frisch geschüttete Schicht die unterste ist, wird das Ammonium ausgetragen.

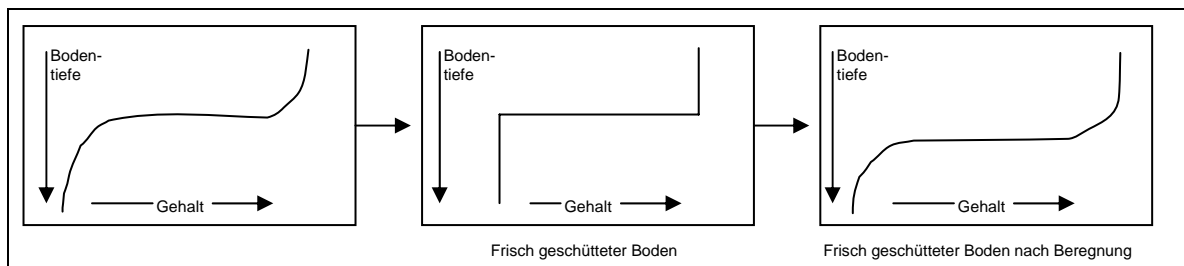


Diagramm 46: Sukzession der Gehalte an auswaschbaren Materialien in einem Frisch geschütteten Boden.

Bei Umlagerungen von Bodenmaterial, welches dabei durchlüftet wird und in eine wärmere Umgebung kommt, sollte darauf geachtet werden, dass zwischen dieser Schicht und dem Grundwasser eine andere Bodenschicht ist, welches die ausgetragenen Kationen, vor allem Ammonium auffangen kann. Der Rückgang der Sulfat-, Ammonium- und Nitratauswaschung, könnte daran liegen, dass in den fast mit Wasser gesättigten Säulen weniger mikrobielle Aktivität vorliegt und somit weniger organische Substanz mineralisiert wird, als in der Anfangszeit, in der noch aerobe Bedingungen in der Säule herrschten.

Die partikuläre Auswaschung von Anionen und Kationen kann vernachlässigt werden, da keine Anionen partikulär ausgewaschen werden und nur 0.15 % des totalen Anteils an ausgewaschenem Kalzium partikulär ausgetragen wird. Kalzium ist das am stärksten partikulär ausgewaschene Kation.

4.3 Batchexperimente

Aus den Ergebnissen der Batchexperimente können Schlussfolgerungen auf den Einfluss des Boden-Wasser-Verhältnisses und der Anzahl freier Liganden auf die Auswaschung von Schwermetallen gezogen werden. In

Tabelle 25 sind die Gehalte der verschiedenen Schwermetalle in 14 g des Mittelstreifen-Bodens aufgelistet. Sie zeigt also, welche Mengen des entsprechenden Schwermetalls aus 14 g Boden in Lösung gehen könnten.

Tabelle 25: In 14 g Bodenmaterial enthaltene Mengen an Kupfer, Zink und Blei.

| | Total Gehalt |
|----------------|-------------------------|
| Cu [mg] | 0.738 |
| Zn [mg] | 7.010 |
| Pb [mg] | 6.531 |

Der pH-Wert in allen Lösungen lag bei 4.5. Nach jeweils 2.5 h Schütteln lagen die pH-Werte dann zwischen 7.4 und 8.4. Sie sind durch das Carbonat im Boden also deutlich angestiegen.

4.3.1 Verhalten von Kupfer

Wie aus den Resultaten ersichtlich wurde (siehe 3.3.1), sind die gelösten Mengen an Kupfer bei allen drei Lösungsvarianten ähnlich. Der Versuch mit der 1mM Konzentration Salicylsäure und dem Volumen von 280 ml löste kumulativ gesehen am meisten Kupfer mit 0.0127 mg. Dies entspricht 1.7% der vorhandenen Kupfermenge.

Der Versuch mit dem Volumen 140 ml löst bei den zweiten Probenahme mehr als der mit 280 ml. Dafür gibt es eigentlich keine plausible Erklärung. Bei der dritten und vierten Probenahme löste allerdings derjenige Versuch mit den 280 ml am meisten. Der Versuch mit 280 ml löste immer ca. das Doppelte des Versuches mit 35 ml, obwohl das Volumenverhältnis mit der achtfachen Menge um einiges grösser ist. Dass Kupfer nicht von der Salicylsäure-Konzentration beeinflusst wird, liegt daran, dass es durch organische Liganden in Lösung gebracht wird. Diese sind aber schon zur Genüge vorhanden, sodass eine zusätzliche Anzahl Liganden auch nicht mehr Kupfer lösen kann, als schon gelöst ist. Da aber fast alles Kupfer in Lösung ausgetragen wird, spielen die unterschiedlichen Lösungsvolumina eine Rolle.

4.3.2 Verhalten von Zink

Das Zink zeigt eine deutliche Reaktion auf die ansteigende Salicylsäurekonzentration. Während bei den Regenwasserversuchen die in Lösung gegangenen Anteile zwischen 0.15 und 0.29 g Zn/kg Erde liegen, steigen sie mit der 1mM Salicylsäure-Konzentration auf 0.16 bis 0.64 g/kg an. Bei der 10mM Salicylsäure steigt die Konzentration des in Lösung gegangenen Zinkes noch einmal auf 0.38 bis 1.69 g/kg an. Die steigende Salicylsäure Konzentration hat also einen wesentlichen Einfluss auf das in Lösung gegangene Zink. Dies liegt daran, dass Zink vor allem in adsorbierter Form an mineralischen Partikeln vorliegt. Die Salicylsäure stellt organische Liganden zur Verfügung. Die Komplexierungs-Reaktion ist schneller als die Auflösung und so bilden sich gelöste, organische Komplexe mit der Salicylsäure. Es wurde zwischen 2.14 µg (35

ml/ Regen) und $23.7 \mu\text{g}$ (280 ml/ 10 mM Sal) gelöst. Dies entspricht 0.03 bis 0.34% des total im Boden vorhandenen Zinks.

Während die Auswaschung bei der dritten und vierten Lösung bei den anderen Schwermetallen immer mehr abnimmt, ist die Kurve des in Lösung gegangenen Zinkes fast eine Gerade (v.a. bei 10 mM Sal), steigt also zumindest für die beiden grossen Volumen linear weiter an. Das heisst, dass der Boden auch nach der vierten Probenahme noch nicht erschöpft ist und noch Zink abgeben kann.

4.3.3 Verhalten von Blei

Beim Blei ist deutlich zu erkennen (siehe 3.3.3), dass es vom Regenwasser und sogar der 1mM Salicylsäure nicht aus dem Boden gelöst wird. Erst bei der Konzentration von 10 mM ist ein deutlicher Effekt zu erkennen. Während die 10mM Konzentration Salicylsäure zwischen 0.12 und 0.65 g Pb/kg löst, pendeln die Werte der anderen Versuche zwischen 0.001 und 0.1g/kg. Dabei ist wieder zu sagen, dass es keine Erklärung gibt, wieso das kleinste Regenvolumen am meisten Blei ausgewaschen hat.

Auch hier spielt die Komplexbildung eine Rolle für die Löslichkeit. Wegen den im Kapitel 4.2.3 beschriebenen Punkten wird weniger Blei als Kupfer gelöst.

Bei den Versuchen mit der Salicylsäurekonzentration 10mM ist aber keine lineare Abhängigkeit der Auswaschung mit dem Lösungsvolumen auszumachen. Das mit 280 ml zweifache Volumen des 140 ml Volumens wäscht 2.4-mal mehr aus. Bei dem Vergleich der Volumen 280 ml und 70 ml (also Faktor 4) ist die 3.8 fache Auswaschung zu erkennen. Das Verhältnis von 8 zwischen den 35 ml und den 280 ml zeigt in der Auswaschung nur die 5.3 fache Menge.

Auf Bild 9 kann man deutlich die unterschiedlichen Trübungen der Filterpapiere erkennen, die von den unterschiedlichen Volumen der Lösungen (Tabelle 26) herrühren. Die Lösungen der stärker gefärbten Filter haben aber nicht mehr Schwermetalle gelöst als diejenigen der hell gebliebenen Filter.

Tabelle 26: Auflistung der Batchversuche. Die Nummern stimmen mit den Nummern auf dem Filterteller überein

| | Regen | 1mM Sal | 10mM Sal |
|--------|-------|---------|----------|
| 35 ml | 9 | 7 | 8 |
| 70 ml | 10 | 3 | 4 |
| 140 ml | 11 | 1 | 2 |
| 280 ml | 12 | 5 | 6 |



Bild 9: Filterteller der zweiten Probenahme.

5 Erkenntnisse für die Lysimeteranlage Horw

5.1 Regenmenge und Volumen

Der Vergleich der Regenmenge, die pro Stunde auf die Lysimeter auftritt und dem in die Behälter eingefüllten Material ergeben Faktoren von 35 und 1098 (Tabelle 27).

Tabelle 27: Vergleich der Berechnungsmengen der Säulenlysimeter mit den durchschnittlichen Niederschlägen in Horw und das in den Lysimetern verwendete Material mit dem jeweiligen Faktor.

| | Säulen | Lysimeter Horw | Faktor |
|------------------------------|--------|----------------|--------|
| Beregnung [mm/h] | 4.76 | 0.14 | 34.75 |
| Material Volumen [m3] | 0.0164 | 18 | 1098 |

Die Fläche eines Lysimeterbeckens in Horw beträgt 18 m^2 , diejenige einer Säule 0.0164 m^2 . Die 18 m^2 entsprechen der 1098 fachen Fläche einer Säule.

Bei allen Hochrechnungen sind die folgenden Faktoren, die eine Abweichung der Berechnungen von den tatsächlichen Werten bewirken können, zu beachten: Die Randeffekte werden bei den Säulenlysimetern erheblich grösser sein als bei den grossen Lysimeterbecken in Horw. Das Verhältnis vom Umfang zur Fläche beträgt bei den Säulen 27.7 bei den Becken in Horw 0.94. Die Homogenität des Bodenmaterials spielt sicher eine grosse Rolle. Im Labor wurde 8 mm gesiebtes Material benutzt, dadurch werden auch die Lagerungsdichte und die Struktur verändert. Als weiter beeinflussende Punkte können die Witterungsbedingungen und die unterschiedliche Temperatur angeschaut werden. Ein grosser Unsicherheitsfaktor werden die sich ansiedelnden Mikroorganismen sein. Für diese Population ist die Temperatur und Durchlüftung des Bodens ein entscheidender Punkt, der unter Laborbedingungen erheblich verändert wird. Auf den grossen Lysimeterbecken wird sich ein Pflanzenbewuchs einstellen, der auch zu veränderten Werten führen kann. Der kontinuierlichen Berechnung im Labor steht der natürliche Niederschlag draussen entgegen.

5.2 Evaporation

Die Evaporationsrate der Säulen betrug in den folgenden 28 Tagen nach dem letzten Ausfluss aus dem Drainagerohr durchschnittlich 29.8 ml/d. Wenn man diese Rate anhand der in Horw 1098-fach grösseren Fläche hochrechnet, kommt man auf 32.7 L/d (Tabelle 28). Dies entspricht einer Evaporationsrate von 1.8 mm/d, was im üblichen Bereich liegt.

Tabelle 28: Durchschnittliche Evaporationsrate der drei Säulenlysimeter und die Hochrechnung für die Lysimeteranlage Horw.

| | Evaporation |
|-----------------|-------------|
| | ml/d |
| Säulenlysimeter | 29.76 |
| Lysimeter Horw | 32666 |

Die Evaporationsrate wird neben der Witterung auch von den Bodeneigenschaften und der hydrologischen Situation beeinflusst. Die Bodeneigenschaften sind so weit wie möglich identisch, nur der Sättigungszustand unterscheidet sich, da in den Säulen mit der

35-fach überhöhten Beregnung bewässert wurde. Die Säulen waren einer durchschnittlichen Temperatur von 24° Celsius ausgesetzt und einer relativen Luftfeuchtigkeit, die zwischen 30 und 45% schwankte. In Horw beträgt die mittlere Jahrestemperatur 9 bis 10° Celsius und die relative Luftfeuchte ist mit einem Mittelwert von 70% deutlich höher. Auch der Bewuchs, der sich in Horw ansiedeln wird, wird die Evaporation beeinflussen.

5.3 Partikelaustrag

Für Diagramm 47 wurde der durchschnittliche Partikelaustrag der drei Säulen ermittelt und anschliessend mit einem Faktor, der das grössere Volumen der Lysimeter-Becken in Horw repräsentiert multipliziert. Auch die 35-fach kleinere Niederschlagsrate wurde angepasst. Das Diagramm zeigt, dass der Partikelaustrag pro Liter abnimmt. Nach 347 Tagen wäre er nach der extrapolierten Gleichung gleich null. Also kann angenommen werden, dass er ab dort vernachlässigbar klein ist.

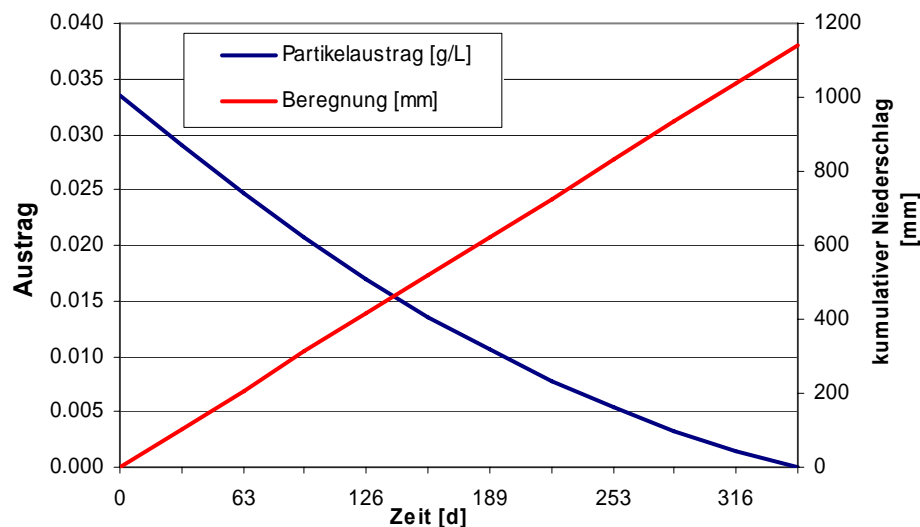


Diagramm 47: Durchschnittlicher Partikelaustrag der drei Säulen multipliziert mit dem Vergrößerungsfaktor für ein Lysimeterbecken in Horw. Dies ergibt die Kurve für den Partikelaustrag in Horw sowie die Regenmenge in Horw.

Der Partikelaustrag muss beachtet werden, damit der partikuläre Schwermetallaustrag erfasst werden kann, aber auch um eine Verstopfungsgefahr der Leitungen zu erkennen. Zudem könnte es Ablagerungen in den Sammel tanks geben, die nach den Probenahmen ausgewaschen werden müssten.

5.4 Schwermetallaustrag

5.4.1 Gelöst

Das Diagramm 48 zeigt die Hochrechnung für den gelösten Schwermetallaustrag. Die mittlere Linie zeigt den wahrscheinlichen Wert. Die Linien unter- und oberhalb grenzen den Bereich, in dem sich der Austrag befinden wird, ab.

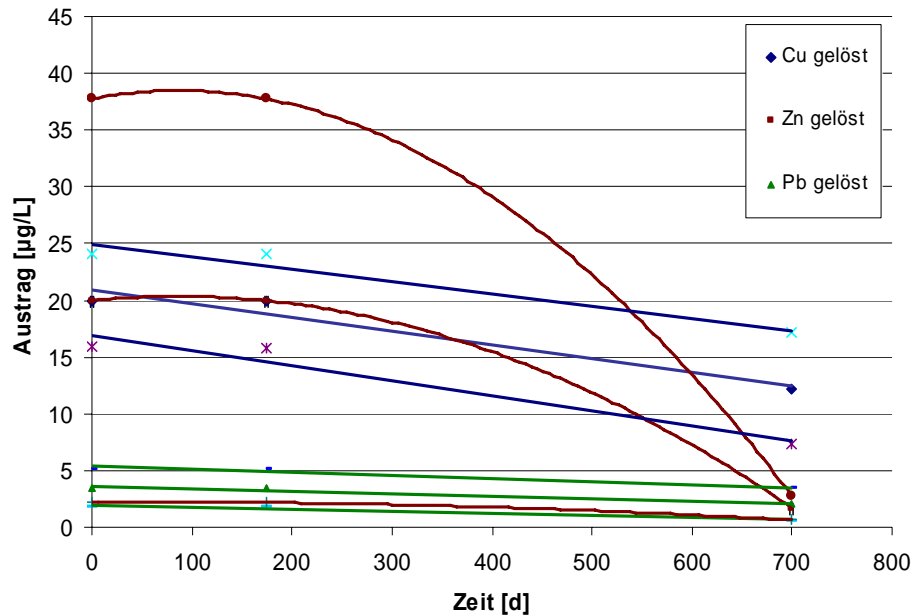


Diagramm 48: Mittelwerte der gelösten Schwermetallausträge der drei Säulen. Die mittlere Linie bezeichnet den errechneten Austragswert, die obere und die untere Linie zeigen den Unsicherheitsbereich auf. Die Punkte bezeichnen die Berechnungen der verschiedenen Austragsphasen, in die der Ausfluss unterteilt wurde.

Die Grenzwerte der VBBo von 2 µg/L Cu, 5 µg/L Zn und 1 µg/L Pb in gelöster Form werden also alle überschritten. Zink und Blei nähern sich den Werten nach einem Jahr von oben her an. Kupfer wird den erforderlichen Wert bei gleich bleibendem Austrag erst viel später erreichen.

Allerdings ist zu beachten, dass Starkniederschläge eventuell einen erhöhten Austrag bewirken könnten und so auch später noch Auswaschwerte über dem Grenzwert erreicht werden können. Insofern müsste eine direkte Einleitung bei solchen Ereignissen vorher überprüft werden. Auch die anderen veränderten Parameter von den Säulenlysimetern zum grossen Lysimeter in Horw können unterschiedliche Austragswerte verursachen. Zum Beispiel sind die Fliesswege in einem mehrmals getrockneten und wieder bewässerten Boden anders als in den einmal bewässerten Säulen. Des Weiteren beeinflussen die Randeffekte in den Säulen den ganzen Wasserhaushalt und somit auch die Auswaschung stärker als in den grossen Becken. Auch die mikrobiologischen Prozesse laufen draussen langsamer ab als im Labor und können zu erheblich veränderten Austragswerten führen.

5.4.2 Partikulär

Der Partikelaustrag kann anhand des Mittelwertes der drei Säulen und den Umrechnungsfaktoren für Horw ausgerechnet werden (Diagramm 49). Es ergibt sich, dass nach knapp einem Jahr keine Partikel mehr ausgewaschen werden. Mit dem von den Säulenlysimetern gewonnen Wert von 0.04% Schwermetall in den Partikeln und den Mittelwerten des Anteils des jeweiligen Metalls, konnte eine Prognose für die Auswaschung von Schwermetallen in partikulärer Form gemacht werden. Dabei ist in Diagramm 49 zu beachten, dass der Schwermetallaustrag tausendfach überhöht

dargestellt ist. Die wesentlich geringeren Niederschlagsraten in Horw wurden bei der Berechnung des Partikelaustrages berücksichtigt. Da die Schwermetalle in partikulärer Form ausgewaschen werden, spielt das Verhältnis von Bodenmaterial zum Lösungsvolumen hier keine Rolle.

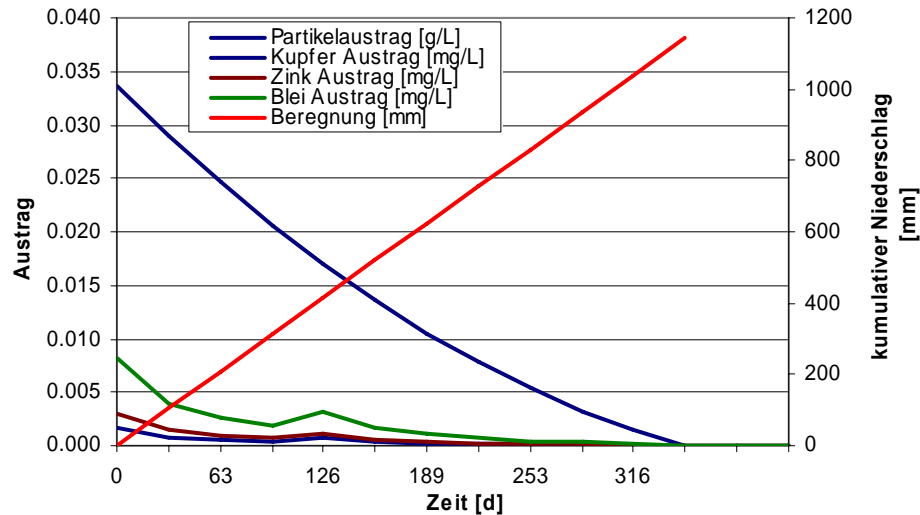


Diagramm 49: Partikelaustrag und partikulärer Cu, Zn und Pb-Austrag.
Der Schwermetallaustrag hat die Einheit mg/L, ist gegenüber dem Partikelaustrag in g/L also tausendfach überhöht dargestellt.

In Tabelle 29 sind die in Diagramm 49 überhöht dargestellten Schwermetallausträge in Zahlen dargestellt. Man erkennt, dass sowohl die totale Fracht, als auch diejenige der Schwermetalle im Ausfluss immer kleiner werden.

Tabelle 29: Schwermetallgehalte der Partikel in mg/l.

| Zeit Horw | Berechnung | Partikelaustrag | davon Cu | davon Zn | davon Pb |
|-----------|------------|-----------------|----------|----------|----------|
| [d] | [l] | [mg/L] | [mg/L] | [mg/L] | [mg/L] |
| 7.9 | 467 | 32.371 | 0.002 | 0.003 | 0.008 |
| 15.8 | 934 | 31.208 | 0.001 | 0.001 | 0.004 |
| 23.7 | 1401 | 30.065 | 0.001 | 0.001 | 0.003 |
| 31.6 | 1868 | 28.941 | 0.000 | 0.001 | 0.002 |
| 63.1 | 3736 | 24.640 | 0.001 | 0.001 | 0.003 |
| 94.7 | 5604 | 20.650 | 0.0004 | 0.0006 | 0.0017 |
| 126.3 | 7473 | 16.970 | 0.0002 | 0.0004 | 0.0011 |
| 157.8 | 9341 | 13.602 | 0.0001 | 0.0003 | 0.0007 |
| 189.4 | 11209 | 10.545 | 0.0001 | 0.0002 | 0.0004 |
| 221.0 | 13077 | 7.799 | 0.0001 | 0.0001 | 0.0003 |
| 252.6 | 14945 | 5.364 | 0.0000 | 0.0001 | 0.0002 |
| 284.1 | 16813 | 3.240 | 0.0000 | 0.0000 | 0.0001 |
| 315.7 | 18681 | 1.427 | 0.0000 | 0.0000 | 0.0000 |
| 347.3 | 20550 | -0.075 | 0.0000 | 0.0000 | 0.0000 |

Die Totalgehalt-Grenzwerte der VBBo, also die der gelösten und der partikulären Fraktion werden überschritten, wobei der partikuläre Austrag gegenüber dem gelösten keine Rolle spielt.

In Diagramm 50 wird der gelöste mit dem partikulären Schwermetallaustrag verglichen. Dabei ist wieder deutlich die untergeordnete Rolle des partikulären gegenüber dem gelösten Austrages zu sehen.

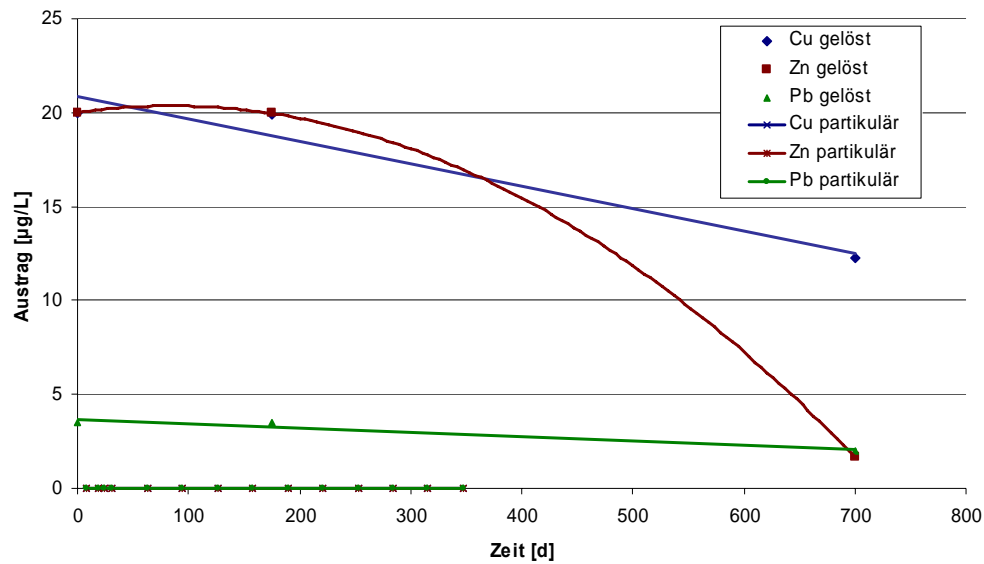


Diagramm 50: Vergleich des gelösten zum partikulären Schwermetallaustrag. Der Blei-Austrag dominiert die partikuläre Auswaschung und ist mit der gepunkteten Linie dargestellt. Die partikulären Austräge von Kupfer und Zink sind so gering, dass sie im Diagramm nicht sichtbar sind.

6 Ausblick

Bei genügender Zeit und vorhandenen Analysegeräten könnte der Schwermetallgehalt der Partikel exakter gemessen werden, indem zuerst die unfiltrierte Probe in einem ICP mit einem Nebulizer, der mit einer grossen Düse ausgestattet ist, gemessen wird. Dann wird der Rest der Probe filtriert und ebenfalls im ICP analysiert. So kann man den Schwermetallgehalt des Perkolates und der Partikel feststellen. Die Differenz daraus ergibt den gelösten Gehalt. Die Grösse und Menge der Partikel könnte dann mit Hilfe von Light Scattering ermittelt werden.

Bei einer Weiterführung des Experimentes müssten die Säulen mehrmals austrocknen können und wieder beregnet werden, um die Sackung und somit die Fliesswege möglichst identisch mit im Freien stationierten Lysimetern werden zu lassen. Zudem könnte so der Hysteresis-Effekt, also das Phänomen bei Abwechslung zwischen Quellen und Schrumpfen, beobachtet werden. Das Quellen, also die Volumenzunahme des Bodens, die bei konstanter Auflast durch Aufnahme von Wasser hervorgerufen wird, hängt vom Kolloidgehalt des Bodens ab. Auch könnten dann Tracer zum Einsatz kommen, um die genaue Durchflusszeit sowie die Retardation zu bestimmen. Somit könnten Stauschichten genau bestimmt werden oder die Retardation von Salzen festgehalten werden. Die Kationenaustauschkapazität könnte anhand einer Behandlung mit einer gepufferten, auf pH 7 bis 8 eingestellten Salzlösung behandelt werden, deren Kationen im Boden nicht vorkommen. Nach der Entfernung der überschüssigen Lösung werden die eingetauschten Ionen wieder gegen ein anderes Kation ausgetauscht und im Filtrat bestimmt. In der Austauschlösung werden die austauschbaren Kationen Ca, Mg, K und Na einzeln und die Gesamtacidität durch Titration bestimmt. Auch könnten weitere Anionen und Kationen gemessen werden, die jetzt berechnet werden mussten. Für die Anionen Messung sollten doppelte Proben genommen werden, damit eine Nachmessung vorgenommen werden kann. Dies ist erforderlich, wenn der Kalibrationsbereich überschritten wird. Da die Messung lange dauert würde eine Messung der gleichen Probe verfälschte Resultate liefern. Bei Temperaturen über 4 °C wird Ammonium zu Nitrat nitrifiziert und somit der Gehalt erhöht¹⁷. Am Schluss der Messung sollte der pH-Wert in den Proben gemessen werden, da sich dieser nach einer Zeit in der Wärme verändert haben sollte.

Am Schluss des Versuches könnten die Säulen mit einem Rammkernbohrer auseinander genommen werden ohne die Schichtung zu zerstören. Diese Proben könnten dann auf Verlagerungen usw. untersucht werden

Einzelne Versuche, vor allem solche, die der Feststellung chemischer Parameter dienen, könnten in kleineren Säulen durchgeführt werden. Für die Bestimmung der physikalischen Parameter eignen sich die grossen Säulen aber besser. In kleinen Säulen können die Bedingungen besser kontrolliert werden, so können sie z.B. am Anfang total von unten mit Wasser aufgesättigt werden. Zur Analyse sollte bei diesen geringen Konzentrationen das ICP-MS oder AAS zum Einsatz kommen, da die Nachweisgrenze für dieses tiefer liegt als die des ICP-OES.

¹⁷ Lehrbuch der Bodenkunde, Scheffer/ Schachtschabel 1989.

Bei den Batchversuchen wäre es interessant, den Schwermetallgehalt der Partikel und deren Menge, welche in der Lösung suspendiert ist, festzustellen. Den Kolloidgehalt könnte man mit Light scattering analysieren, wobei die Streuung eines Lichtstrahles, welcher durch die Probe verläuft, gemessen wird. Den Schwermetallgehalt könnte man durch einen Totalaufschluss der Partikel mit Salzsäure oder Salpetersäure feststellen.

Anhand der Batchversuche könnten dann Lösungen kreiert werden, mit denen die Schwermetalle aus den Säulen gelöst werden. Allerdings muss dabei beachtet werden, dass z.B. Salicylsäure in Schichten des Bodenmaterials hängen bleiben könnte und es somit zu einer Retardation käme. Dies würde die Durchlaufzeit der Lösung erheblich verlängern.

7 Weiterführende Literatur

- Alloway B. J. Schwermetalle in Böden, Analytik, Konzentration, Wechselwirkungen. Springer Verlag 1999.
- Christel I. Systempraktikum. Methoden Bodenchemie SS 2003. ETH Zürich, Institut für terrestrische Ökologie.
- Furrer G. Die Oberflächenkontrollierte Auflösung von Metalloxiden: Ein Koordinationschemischer Ansatz zur Verwitterungskinetik. Diss ETH Nr. 7737.
- Furrer G. Theorie der Bodenversauerung: Das Zusammenspiel verschiedener Ursachen. Veröffentlicht in: Bodenkundliche Gesellschaft der Schweiz, BGS-Bulletin 15, Mai 1991, S. 5 - 18.
- Gewässerschutzverordnung vom 28. Oktober 1998 (GSchV). SR 814.201 Eidgenössische Drucksachen- und Materialzentrale, Bern.
- Gisi U. u.a., Bodenökologie, Thieme Verlag 1997
- Grolimund D., Mobile colloidal particles in subsurface systems: Release, transport, and their role in contaminant transport, Diss. ETH No. 12436
- Immissionsökologische Untersuchungen im Wald des Kantons Zürich. Oberforstamt des Kantons Zürich, September 1992.
- Kretschmar R. Skript Bodenchemie, ETH Zürich, Institut für terrestrische Ökologie.
- Küster F.W. und Thiel A., Rechentafeln für die chemische Analytik, Walter de Gruyter Verlag, 104. Auflage 1993.
- Nowack B. Methodensammlung Systempraktikum 2003. ETH Zürich, Institut für terrestrische Ökologie.
- Papritz A. u.a., Skript Bodenbeobachtung, ETH Zürich, Institut für terrestrische Ökologie.
- Scheffer F., Schachtschabel P. u.a. Lehrbuch der Bodenkunde, 12. Auflage 1989, Ferdinand Enke Verlag Stuttgart.
- Schluep A., Oetjen L. Wiederverwertung von schadstoffbelastetem Bodenmaterial. VTB Arbeit WS 04/05.
<http://ecollection.ethbib.ethz.ch/show?type=semarb&nr=59> (15.7.05)
- Schulin R. Skript Bodenschutz I und II, ETH Zürich, Institut für terrestrische Ökologie.
- Sigg L und Stumm W. Aquatische Chemie, Eine Einführung in die Chemie wässriger Lösungen und natürlicher Gewässer. 3. Auflage. vdf 1994.
- VBBo Verordnung vom 1. Juli 1998 über die Belastung des Bodens. SR 814.12. Eidgenössische Drucksachen- und Materialzentrale, Bern.
- Voegelin A. u.a. Heavy Metal Release from contaminated Soils: Comparison of column leaching and batch extraction results. Erschienen in: J. Environ. Qual. 32:865-875 (2003).

8 Anhang

8.1 Bodenmaterial

8.1.1 Korngrößenverteilung des Bodenmaterials

Tabelle 30: Korngrößenverteilung des Bodenmaterials. Die Mittelwerte und Standardabweichungen wurden sowohl über die einzelnen Haufen als auch über die Mischung gebildet.

| Haufen | Ton | Schluff | Sand |
|----------------------------|--------------|----------------|--------------|
| 1 | 15.7% | 24.2% | 60.1% |
| 1 | 15.2% | 24.7% | 60.1% |
| 2 | 17.5% | 22.4% | 60.1% |
| 2 | 17.3% | 24.4% | 58.3% |
| 3 | 17.9% | 25.8% | 56.3% |
| 3 | 18.5% | 25.1% | 56.4% |
| 4 | 15.7% | 21.3% | 63.0% |
| 4 | 15.7% | 21.1% | 63.2% |
| 1+2+3+4 | 20.0% | 26.6% | 53.4% |
| 1+2+3+4 | 20.1% | 25.6% | 54.3% |
| Mittelwerte (1 – 4) | 17.4% | 24.1% | 58.5% |
| Standardabweichung | 1.8% | 1.9% | 3.4% |

8.1.2 pH-Werte

Tabelle 31: Gemessene pH-Werte der 4 Haufen und der Mischung.

| Haufen | pH 1 | pH 2 | pH3 | Mittelwert | Standardabweichung |
|----------------|-------------|-------------|------------|-------------------|---------------------------|
| 1 | 7.22 | 7.21 | 7.22 | 7.22 | 0.01 |
| 2 | 7.19 | 7.18 | 7.2 | 7.19 | 0.01 |
| 3 | 7.15 | 7.14 | 7.15 | 7.15 | 0.01 |
| 4 | 7.15 | 7.15 | - | 7.15 | 0.00 |
| 1+2+3+4 | 7.26 | 7.27 | 7.26 | 7.26 | 0.01 |

8.1.3 Kalk- und Humusgehalt

Tabelle 32: Kalkgehalt der Haufenproben.

| Haufen | Kalkgehalt |
|----------------|-------------------|
| | [%] |
| 1 | 15.24 |
| 2 | 15.24 |
| 3 | 15.06 |
| 4 | 12.73 |
| 1+2 | 12.05 |
| 1+2+3+4 | 14.18 |
| 1+2+3+4 | 11.97 |
| 1+2+3+4 | 11.74 |

Tabelle 33: Humusgehalt der Haufenproben.

| Haufen | Humusgehalt [%] |
|---------|-----------------|
| 1 | 1.98 |
| 3 | 1.97 |
| 3 | 2.17 |
| 4 | 2.17 |
| 1+2 | 2.02 |
| 1+2+3+4 | 1.84 |

8.1.4 Schwermetallgehalte

Tabelle 34: Doppelmessungen der Schwermetallgehalte der Haufen mit ihren Mittelwerten.

| | 1a | 1b | 2a | 2b | 3a | 3b | 4a | 4b | 1+2a | 1+2b |
|----------------|--------------|-------|---------------|-------|---------------|-------|---------------|-------|---------------|-------|
| Cu | 61.8 | 67.1 | 67.9 | 62.5 | 36.4 | 37 | 43.7 | 45.5 | 67.9 | 68.8 |
| [mg/kg] | 64.45 | | 65.2 | | 36.7 | | 44.6 | | 68.35 | |
| Zn | 668.9 | 711.9 | 668.6 | 657.3 | 306.9 | 331.6 | 322.7 | 338 | 679.4 | 729.3 |
| [mg/kg] | 690.4 | | 662.95 | | 319.25 | | 330.35 | | 704.35 | |
| Pb | 691.5 | 730.3 | 696 | 668.4 | 215 | 210.4 | 255.2 | 265.4 | 711.7 | 753.2 |
| [mg/kg] | 710.9 | | 682.2 | | 212.7 | | 260.3 | | 732.45 | |

8.2 Säulenlysimeter

8.2.1 Masse der Säulenlysimeter

Tabelle 35: Masse der Säulenlysimeter.

| | Einheit | Säule 1 | Säule 2 | Säule 3 |
|------------------------------|--------------------|---------|---------|---------|
| Aussenhöhe | [mm] | 1226 | 1227 | 1224 |
| Innenhöhe | [mm] | 1089 | 1090 | 1087 |
| Innenhöhe | [mm] | 1099 | 1100 | 1097 |
| Freie Höhe | [mm] | 1063 | 1065 | 1064 |
| Sandhöhe über Rohr | [mm] | 26 | 26 | 26 |
| Sandhöhe über Rohr | [mm] | 36 | 36 | 36 |
| Höhe Totvolumen | [mm] | 16 | 16 | 16 |
| Höhe Totvolumen | [mm] | 6 | 6 | 6 |
| Zapfenhöhe | [mm] | 28 | 28 | 28 |
| Leergewicht | [g] | 9085 | 9140 | 9160 |
| Sandfüllung | [g] | 1904 | 1904 | 1904 |
| Gewicht mit Sand und Silikon | [g] | 11014 | 11065 | 11156 |
| Materialfüllung | [g] | 18800 | 18800 | 17600 |
| Gewicht total | [g] | 29814 | 29865 | 28756 |
| | | | | |
| Rohrdurchmesser Aussen | [mm] | 160 | | |
| Rohrdurchmesser Innen | [mm] | 144.6 | | |
| Wandstärke | [mm] | 7.7 | | |
| Rohrquerschnitt innen | [cm ²] | 164 | | |

8.2.2 Zusammensetzung des künstlichen Regens

Tabelle 36: Zusammensetzung des Regens nach typischen Konzentrationswerten aus dem Artikel „Theorie der Bodenversauerung: Das Zusammenspiel verschiedener Ursachen“¹⁸ und aus den „Immissionsökologischen Untersuchungen im Wald des Kantons Zürich“¹⁹.

| | Konzentration | In 100 L |
|---|-----------------------|----------|
| | [$\mu\text{mol/l}$] | [mmol] |
| (NH ₄) ₂ SO ₄ | 21 | 2.1 |
| Ca(NO ₃) ₂ | 4 | 0.4 |
| Mg(NO ₃) ₂ | 1 | 0.1 |
| (Na) ₂ SO ₄ | 2 | 0.2 |
| (K) ₂ SO ₄ | 1 | 0.1 |
| | | |
| HNO ₃ | 22 | 2.2 |
| HCl | 8 | 0.8 |

Tabelle 37: Anionen – Kationen Bilanz des künstlichen Regens.

| Anionen | | | Kationen | | |
|-------------------------------|---------------------|----------------------|------------------------------|---------------------|----------------------|
| | [μmol] | [$\mu\text{eq/L}$] | | [μmol] | [$\mu\text{eq/L}$] |
| SO ₄ ²⁻ | 24 | 48 | H ⁺ | 30 | 30 |
| NO ₃ ⁻ | 32 | 32 | NH ₄ ⁺ | 42 | 42 |
| Cl ⁻ | 8 | 8 | Ca ²⁺ | 4 | 8 |
| | | | Mg ²⁺ | 1 | 2 |
| | | | K ⁺ | 2 | 2 |
| | | | Na | 4 | 4 |
| | | 88 | | | 88 |

¹⁸ „Theorie der Bodenversauerung: Das Zusammenspiel verschiedener Ursachen“, erschienen in Bodenkundliche Gesellschaft Schweiz, BGS-Bulletin 15, Mai 1992, S 5 – 18.

¹⁹ Immissionsökologische Untersuchungen im Wald des Kantons Zürich, herausgegeben vom Oberforstamt des Kantons Zürich, September 1992.

8.2.3 Probenbezeichnung und Probenmenge

Tabelle 38: Probenbezeichnung und Mengen der Proben. Es wurde eine Doppelbestimmung der Probe 11 gemacht, um den unterschiedlichen Einfluss eines Acetat- und eines Nitratfilters zu bestimmen.

| Säule 1 | | | | Säule 2 | | | | Säule 3 | | | |
|---------|----------|-----------------|-----------|---------|----------|-----------------|-----------|---------|----------|-----------------|-----------|
| Probe | Perkolat | Probe filtriert | Zeitdauer | Probe | Perkolat | Probe filtriert | Zeitdauer | Probe | Perkolat | Probe filtriert | Zeitdauer |
| | [L] | [L] | [h] | | [L] | [L] | [h] | | [L] | [L] | [h] |
| 1P1 | 3.34 | 0.79 | 65.5 | 2P1 | 0.08 | 0.08 | 21.3 | 3P1 | 0.05 | 0.05 | 21 |
| 1P2 | 0.32 | 0.26 | 71.5 | 2P2 | 0.25 | 0.25 | 25 | 3P2 | 0.14 | 0.09 | 23.5 |
| 1P3 | 1.28 | 1.03 | 89.1 | 2P3 | 1.46 | 0.21 | 46 | 3P3 | 0.12 | 0.11 | 25.3 |
| 1P4 | 0.53 | 0.48 | 95.7 | 2P4 | 1.47 | 0.29 | 67 | 3P4 | 1.12 | 0.42 | 42 |
| 1P5 | 1.51 | 0.13 | 116.7 | 2P5 | 1.69 | 1.69 | 91 | 3P5 | 1.65 | 1.65 | 66 |
| 1P6 | 1.49 | 0.29 | 137.7 | 2P6 | 1.77 | 1.54 | 115 | 3P6 | 1.75 | 1.7 | 90 |
| 1P7 | 1.71 | 1.71 | 161.7 | 2P7 | 2.38 | 2.38 | 146.5 | 3P7 | 2.36 | 2.36 | 121.5 |
| 1P8 | 1.77 | 1.55 | 185.7 | 2P8 | 1.23 | 1.18 | 163 | 3P8 | 1.23 | 1.18 | 138 |
| 1P9 | 2.38 | 2.38 | 217.2 | 2P9 | 3.62 | 3.62 | 212 | 3P9 | 3.59 | 3.59 | 187 |
| 1P10 | 1.22 | 1.18 | 232.3 | 2P10 | 3.79 | 2.19 | 262 | 3P10 | 3.75 | 2.18 | 237 |
| 1P11A | 3.62 | 2.11 | 281.3 | 2P11 | 5.04 | 2.58 | 329.3 | 3P11 | 5 | 3.19 | 304.3 |
| 1P11N | | 0.83 | | 2P12 | 3.8 | 2.18 | 380.2 | 3P12 | 3.77 | 2.19 | 355.2 |
| 1P12 | 3.78 | 2.66 | 331.3 | 2P13 | 4 | 4 | 431 | 3P13 | 3.97 | 3.97 | 408.9 |
| 1P13 | 5.02 | 2.36 | 398.6 | 2P14 | 4.83 | 4.83 | 496 | 3P14 | 4.79 | 4.79 | 473.9 |
| 1P14 | 3.79 | 2.41 | 449.5 | 2P15 | 0.91 | 0.91 | 712 | 3P15 | 0.84 | 0.84 | 689.9 |
| 1P15 | 4 | 4 | 503.2 | | | | | | | | |
| 1P16 | 4.82 | 4.82 | 568.2 | | | | | | | | |
| 1P17 | 0.95 | 0.95 | 784.2 | | | | | | | | |

8.2.4 Wasserhaushalt der Säulenlysimeter

Säule 1

Tabelle 39: Protokoll des Wasserhaushaltes der Säule 1, mit Beregnung, also Einfluss, Speicherung und Ausfluss des Wassers.

| Datum | Uhrzeit | Zeitdauer | Einfluss | Kumulativer Einfluss | Ausfluss | Kumulativer Ausfluss | Speicherung | Kumulative Speicherung |
|------------|-----------|-----------|----------|----------------------|----------|----------------------|-------------|------------------------|
| | | [h] | [L] | [L] | [L] | [L] | [L] | [L] |
| 15.04.2005 | 15.25 Uhr | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 |
| 18.04.2005 | 8.55 Uhr | 65.5 | 4.93 | 4.93 | 3.34 | 3.34 | 1.60 | 1.60 |
| 18.04.2005 | 15.00 Uhr | 71.5 | 0.36 | 5.29 | 0.32 | 3.66 | 0.04 | 1.64 |
| 19.04.2005 | 8.40 Uhr | 89.1 | 1.35 | 6.64 | 1.28 | 4.93 | 0.08 | 1.71 |
| 19.04.2005 | 16.00 Uhr | 95.7 | 0.56 | 7.20 | 0.53 | 5.46 | 0.02 | 1.73 |
| 20.04.2005 | 13.00 Uhr | 116.7 | 1.61 | 8.81 | 1.51 | 6.98 | 0.09 | 1.83 |
| 21.04.2005 | 10.00 Uhr | 137.7 | 1.55 | 10.36 | 1.49 | 8.47 | 0.06 | 1.89 |
| 22.04.2005 | 10.00 Uhr | 161.7 | 1.74 | 12.10 | 1.71 | 10.18 | 0.03 | 1.92 |
| 23.04.2005 | 10.00 Uhr | 185.7 | 1.82 | 13.92 | 1.77 | 11.95 | 0.05 | 1.97 |
| 24.04.2005 | 17.30 Uhr | 217.2 | 2.46 | 16.38 | 2.38 | 14.32 | 0.08 | 2.05 |
| 25.04.2005 | 10.00 Uhr | 232.3 | 1.26 | 17.64 | 1.22 | 15.55 | 0.04 | 2.09 |
| 27.04.2005 | 11.00 Uhr | 281.3 | 3.77 | 21.41 | 3.62 | 19.17 | 0.15 | 2.24 |
| 29.04.2005 | 13.00 Uhr | 331.3 | 3.88 | 25.30 | 3.78 | 22.95 | 0.10 | 2.34 |
| 02.05.2005 | 8.20 Uhr | 398.6 | 5.15 | 30.45 | 5.02 | 27.98 | 0.13 | 2.47 |
| 04.05.2005 | 11.15 Uhr | 449.483 | 3.87 | 34.31 | 3.79 | 31.77 | 0.07 | 2.55 |
| 06.05.2005 | 17.00 Uhr | 503.233 | 4.31 | 38.62 | 4.00 | 35.76 | 0.31 | 2.86 |
| 09.05.2005 | 10.00 Uhr | 568.233 | 4.92 | 43.54 | 4.82 | 40.59 | 0.10 | 2.96 |
| 18.05.2005 | 10.00 Uhr | 784.233 | 0.00 | 43.54 | 0.95 | 41.53 | -0.95 | 2.01 |

Säule 2

Tabelle 40: Protokoll des Wasserhaushaltes der Säule 2.

| Datum | Uhrzeit | Zeitdauer | Einfluss | Kumulativer Einfluss | Ausfluss | Kumulativer Ausfluss | Speicherung | Kumulative Speicherung |
|------------|-----------|-----------|----------|----------------------|----------|----------------------|-------------|------------------------|
| | | [h] | [L] | [L] | [L] | [L] | [L] | [L] |
| 18.04.2005 | 15.00 Uhr | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 |
| 19.04.2005 | 12.15 Uhr | 21.25 | 1.62 | 1.62 | 0.08 | 0.08 | 1.54 | 1.54 |
| 19.04.2005 | 16.00 Uhr | 25.00 | 0.29 | 1.91 | 0.25 | 0.33 | 0.03 | 1.57 |
| 20.04.2005 | 13.00 Uhr | 46.00 | 1.61 | 3.52 | 1.46 | 1.79 | 0.15 | 1.72 |
| 21.04.2005 | 10.00 Uhr | 67.00 | 1.55 | 5.06 | 1.47 | 3.26 | 0.08 | 1.80 |
| 22.04.2005 | 10.00 Uhr | 91.00 | 1.74 | 6.81 | 1.69 | 4.95 | 0.05 | 1.85 |
| 23.04.2005 | 10.00 Uhr | 115.00 | 1.82 | 8.63 | 1.77 | 6.73 | 0.05 | 1.90 |
| 24.04.2005 | 17.30 Uhr | 146.50 | 2.46 | 11.08 | 2.38 | 9.10 | 0.08 | 1.98 |
| 25.04.2005 | 10.00 Uhr | 163.00 | 1.26 | 12.35 | 1.23 | 10.34 | 0.03 | 2.01 |
| 27.04.2005 | 11.00 Uhr | 212.00 | 3.77 | 16.12 | 3.62 | 13.95 | 0.16 | 2.17 |
| 29.04.2005 | 13.00 Uhr | 262.00 | 3.89 | 20.01 | 3.79 | 17.74 | 0.11 | 2.27 |
| 02.05.2005 | 8.20 Uhr | 329.33 | 5.14 | 25.15 | 5.04 | 22.78 | 0.10 | 2.37 |
| 04.05.2005 | 11.15 Uhr | 380.18 | 3.87 | 29.02 | 3.80 | 26.58 | 0.07 | 2.44 |
| 06.05.2005 | 17.00 Uhr | 431.03 | 4.09 | 33.11 | 4.00 | 30.58 | 0.09 | 2.52 |
| 09.05.2005 | 10.00 Uhr | 496.03 | 4.92 | 38.03 | 4.83 | 35.41 | 0.10 | 2.62 |
| 18.05.2005 | 10.00 Uhr | 712.033 | 0.00 | 38.03 | 0.91 | 36.32 | -0.91 | 1.70 |

Säule 3**Tabelle 41:** Protokoll des Wasserhaushaltes der Säule 3.

| Datum | Uhrzeit | Zeitdauer | Einfluss | Kumulativer Einfluss | Ausfluss | Kumulativer Ausfluss | Speicherung | Kumulative Speicherung |
|------------|-----------|-----------|----------|----------------------|----------|----------------------|-------------|------------------------|
| | | [h] | [L] | [L] | [L] | [L] | [L] | [L] |
| 19.04.2005 | 16.00 Uhr | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 | 0.00 |
| 20.04.2005 | 13.00 Uhr | 21.00 | 1.61 | 1.61 | 0.05 | 0.05 | 1.56 | 1.56 |
| 20.04.2005 | 15.30 Uhr | 23.50 | 0.18 | 1.79 | 0.14 | 0.19 | 0.04 | 1.60 |
| 20.04.2005 | 17.15 Uhr | 25.25 | 0.14 | 1.92 | 0.12 | 0.31 | 0.02 | 1.62 |
| 21.04.2005 | 10.00 Uhr | 42.00 | 1.23 | 3.16 | 1.12 | 1.43 | 0.11 | 1.73 |
| 22.04.2005 | 10.00 Uhr | 66.00 | 1.74 | 4.90 | 1.65 | 3.08 | 0.10 | 1.82 |
| 23.04.2005 | 10.00 Uhr | 90.00 | 2.89 | 7.79 | 1.75 | 4.82 | 1.14 | 2.96 |
| 24.04.2005 | 17.30 Uhr | 121.50 | 2.46 | 10.25 | 2.36 | 7.19 | 0.10 | 3.07 |
| 25.04.2005 | 10.00 Uhr | 138.00 | 1.26 | 11.51 | 1.23 | 8.41 | 0.04 | 3.10 |
| 27.04.2005 | 11.00 Uhr | 187.00 | 3.77 | 15.29 | 3.59 | 11.99 | 0.19 | 3.29 |
| 29.04.2005 | 13.00 Uhr | 237.00 | 3.89 | 19.18 | 3.75 | 15.75 | 0.14 | 3.43 |
| 02.05.2005 | 8.20 Uhr | 304.33 | 5.14 | 24.32 | 5.00 | 20.75 | 0.14 | 3.57 |
| 04.05.2005 | 11.15 Uhr | 355.18 | 3.87 | 28.19 | 3.77 | 24.52 | 0.09 | 3.67 |
| 06.05.2005 | 17.00 Uhr | 408.93 | 4.09 | 32.27 | 3.97 | 28.49 | 0.12 | 3.78 |
| 09.05.2005 | 10.00 Uhr | 473.93 | 4.92 | 37.19 | 4.79 | 33.28 | 0.13 | 3.91 |
| 18.05.2005 | 10.00 Uhr | 689.93 | 0.00 | 37.19 | 0.84 | 34.12 | -0.84 | 3.07 |

8.2.5 Partikelaustrag

Tabelle 42: Partikelaustrag der Säule 1. Die Werte entsprechen denjenigen mit Einbezug des durchschnittlichen Wassergehaltes, wobei die Gehalt der Filter, die negative Differenzen ergaben, erheblich über dieser Korrektur liegen. Der untere Teil der Tabelle ist die waagerechte Fortsetzung des ersten Teils.

| Proben | Filter | pH-Wert Probe | Gewicht Wägeschale a | Gewicht Wägeschale b | Gewicht Filter a vor | Gewicht Filter b vor |
|--------|--------|------------------|-------------------------|-------------------------|-------------------------|-------------------------|
| | | | [g] | [g] | [g] | [g] |
| 1P1 | N | 8.15 | 26.365 | 24.931 | 0.08671 | 0.08552 |
| 1P2 | N | 8.48 | 28.598 | 28.691 | 0.08554 | 0.08526 |
| 1P3 | N | 8.44 | 27.281 | 26.303 | 0.08606 | 0.08512 |
| 1P4 | N | 8.51 | 28.466 | 27.178 | 0.08601 | 0.08567 |
| 1P5 | N | 8.54 | 26.955 | 28.855 | 0.08617 | 0.08655 |
| 1P6 | N | 8.55 | 26.316 | 28.608 | 0.08516 | 0.08562 |
| 1P7 | N | 8.56 | 24.931 | 28.603 | 0.08572 | 0.08282 |
| 1P8 | A | 8.52 | 28.466 | 27.178 | 0.07762 | 0.07722 |
| 1P9 | N | 8.59 | 26.365 | 27.961 | 0.08611 | 0.08611 |
| 1P10 | A | 8.54 | 28.786 | 28.424 | 0.07702 | 0.07752 |
| 1P11 | N | 8.59 | 28.608 | 27.769 | 0.08613 | 0.08612 |
| 1P11 | A | 8.59 | 26.955 | 28.855 | 0.07893 | 0.07895 |
| 1P12 | A | 8.43 | 27.632 | 27.962 | 0.07772 | 0.07762 |
| 1P13 | A | 8.46 | 25.198 | 26.533 | 0.07772 | 0.09572 |
| 1P14 | A | 8.43 | 27.962 | 27.417 | 0.07882 | 0.07902 |
| 1P15 | A | 8.39 | 27.632 | 28.469 | 0.07772 | 0.07632 |
| 1P16 | A | 8.48 | 27.970 | 28.862 | 0.07592 | 0.07612 |
| 1P17 | A | 8.48 | 27.962 | 27.179 | 0.07772 | 0.07782 |

| Gewicht gesamt a nach | Gewicht gesamt b nach | Gewicht Differenz a | Gewicht Differenz b | Gewicht Partikelaustrag | Volumen Probe | Gewicht Partikelaustrag |
|--------------------------|--------------------------|------------------------|------------------------|----------------------------|------------------|----------------------------|
| [g] | [g] | [g] | [g] | [g] | [l] | [g/l] |
| 26.45369 | 25.01589 | 0.00168 | -0.00033 | 0.00135 | 0.78660 | 0.00172 |
| 28.68705 | 28.77776 | 0.00321 | 0.00188 | 0.00509 | 0.25850 | 0.01969 |
| 27.37228 | 26.39118 | 0.00548 | 0.00288 | 0.00836 | 1.02510 | 0.00816 |
| 28.55575 | 27.26591 | 0.00366 | 0.00203 | 0.00569 | 0.48370 | 0.01176 |
| 27.04251 | 28.94271 | 0.00173 | 0.00078 | 0.00251 | 0.13480 | 0.01862 |
| 26.39998 | 28.69294 | -0.00128 | -0.00053 | -0.00181 | 0.28990 | -0.00624 |
| 25.0209 | 28.6877 | 0.00448 | 0.00178 | 0.00626 | 1.71000 | 0.00366 |
| 28.5463 | 27.258 | 0.00248 | 0.00248 | 0.00496 | 1.55200 | 0.00320 |
| 26.4551 | 28.0504 | 0.00446 | 0.00304 | 0.00750 | 2.37710 | 0.00316 |
| 28.8636 | 28.503 | 0.00108 | 0.00138 | 0.00246 | 1.18300 | 0.00208 |
| 28.6947 | 27.8562 | 0.00064 | 0.00103 | 0.00167 | 0.80600 | 0.00207 |
| 27.0319 | 28.9331 | -0.00188 | -0.00096 | -0.00284 | 2.11000 | -0.00135 |
| 27.7096 | 28.0384 | 0.00038 | -0.00082 | -0.00044 | 2.65800 | -0.00017 |
| 25.2729 | 26.6261 | -0.00282 | -0.00262 | -0.00544 | 2.35840 | -0.00231 |
| 28.0429 | 27.4983 | 0.00238 | 0.00198 | 0.00436 | 2.40800 | 0.00181 |
| 27.707 | 28.5414 | -0.00242 | -0.00392 | -0.00634 | 3.99790 | -0.00159 |
| 28.038 | 28.9311 | -0.00812 | -0.00722 | -0.01534 | 4.82030 | -0.00318 |
| 28.046 | 27.2538 | 0.00658 | -0.00252 | 0.00406 | 0.94680 | 0.00429 |

Tabelle 43: Berechnungsvorgang für den Partikelaustrag der Säule 2. Das Vorgehen ist analog der Säule 1.

| Proben | Filter | pH-Wert Probe | Gewicht Wägeschale a | Gewicht Wägeschale b | Gewicht Filter a vor | Gewicht Filter b vor |
|--------|--------|------------------|-------------------------|-------------------------|-------------------------|-------------------------|
| | | | [g] | [g] | [g] | [g] |
| 2P1 | N | 7.55 | 26.10003 | 28.25312 | 0.08523 | 0.08554 |
| 2P2 | N | 7.87 | 27.44656 | 27.18793 | 0.08623 | 0.08571 |
| 2P3 | N | 8.22 | 26.8784 | 27.7737 | 0.08596 | 0.08564 |
| 2P4 | N | 8.39 | 28.78539 | 26.7991 | 0.08619 | 0.08681 |
| 2P5 | A | 8.49 | 28.69067 | 26.31663 | 0.07821 | 0.07873 |
| 2P6 | A | 8.49 | 27.4366 | 29.0978 | 0.07702 | 0.07662 |
| 2P7 | N | 8.62 | 28.2543 | 27.2825 | 0.08412 | 0.08452 |
| 2P8 | A | 8.58 | 27.4171 | 25.1963 | 0.07822 | 0.07822 |
| 2P9 | A | 8.59 | 26.87817 | 26.79934 | 0.07858 | 0.07846 |
| 2P10 | A | 8.43 | 28.8552 | 26.8782 | 0.07762 | 0.07752 |
| 2P11 | A | 8.46 | 28.466 | 27.632 | 0.07772 | 0.07672 |
| 2P12 | A | 8.43 | 28.8566 | 26.8794 | 0.07712 | 0.07692 |
| 2P13 | A | 8.4 | 28.2689 | 25.1967 | 0.07772 | 0.07762 |
| 2P14 | A | 8.48 | 27.1815 | 27.4222 | 0.07722 | 0.07522 |
| 2P15 | A | 8.43 | 26.8782 | 23.8978 | 0.07772 | 0.07772 |

| Gewicht gesamt a nach | Gewicht gesamt b nach | Gewicht Differenz a | Gewicht Differenz b | Gewicht Partikelaustrag | Volumen Probe | Gewicht Partikelaustrag |
|--------------------------|--------------------------|------------------------|------------------------|----------------------------|------------------|----------------------------|
| [g] | [g] | [g] | [g] | [g] | [l] | [g/l] |
| 26.18895 | 28.3408 | 0.00369 | 0.00214 | 0.00583 | 0.08160 | 0.07145 |
| 27.53499 | 27.27471 | 0.00220 | 0.00107 | 0.00327 | 0.25210 | 0.01297 |
| 26.96666 | 27.86229 | 0.00230 | 0.00295 | 0.00525 | 0.20970 | 0.02504 |
| 28.87236 | 26.88697 | 0.00078 | 0.00106 | 0.00184 | 0.28660 | 0.00642 |
| 28.7713 | 26.3977 | 0.00242 | 0.00234 | 0.00476 | 1.69420 | 0.00281 |
| 27.5135 | 29.1742 | -0.00012 | -0.00022 | -0.00034 | 1.54300 | -0.00022 |
| 28.3381 | 27.3678 | -0.00032 | 0.00078 | 0.00046 | 2.37770 | 0.00019 |
| 27.4946 | 25.2746 | -0.00072 | 0.00008 | -0.00064 | 1.18400 | -0.00054 |
| 26.9593 | 26.8794 | 0.00255 | 0.00160 | 0.00415 | 3.61820 | 0.00115 |
| 28.9342 | 26.9562 | 0.00138 | 0.00048 | 0.00186 | 2.19030 | 0.00085 |
| 28.545 | 27.7091 | 0.00128 | 0.00038 | 0.00166 | 2.57700 | 0.00064 |
| 28.9366 | 26.9591 | 0.00288 | 0.00278 | 0.00566 | 2.18160 | 0.00259 |
| 28.348 | 25.2754 | 0.00138 | 0.00108 | 0.00246 | 4.00050 | 0.00061 |
| 27.2565 | 27.4945 | -0.00222 | -0.00292 | -0.00514 | 4.82630 | -0.00106 |
| 26.9618 | 23.9748 | 0.00588 | -0.00072 | 0.00516 | 0.91320 | 0.00565 |

Tabelle 44: Berechnungsvorgang für den Partikelaustrag der Säule 3. Das Vorgehen ist analog der Säule 1.

| Proben | Filter | pH-Wert Probe | Gewicht Wägeschale a | Gewicht Wägeschale b | Gewicht Filter a vor | Gewicht Filter b vor |
|--------|--------|------------------|----------------------------|-------------------------|----------------------------|-------------------------|
| | | | [g] | [g] | [g] | [g] |
| 3P1 | N | 7.81 | 27.02246 | 27.43673 | 0.08613 | 0.08592 |
| 3P2 | N | 7.90 | 29.09911 | 28.42425 | 0.08545 | 0.08592 |
| 3P3 | N | 8.06 | 27.41727 | 25.19642 | 0.08685 | 0.08686 |
| 3P4 | N | 8.22 | 27.76871 | 27.96155 | 0.08597 | 0.08667 |
| 3P5 | A | 8.35 | 27.77369 | 27.63176 | 0.07782 | 0.07794 |
| 3P6 | A | 8.45 | 27.02200 | 28.26890 | 0.07782 | 0.07772 |
| 3P7 | N | 8.58 | 26.10700 | 26.30100 | 0.08202 | 0.08852 |
| 3P8 | A | 8.58 | 26.54980 | 29.61240 | 0.07762 | 0.07752 |
| 3P9 | A | 8.60 | 27.18817 | 27.44695 | 0.07819 | 0.07824 |
| 3P10 | A | 8.46 | 27.44710 | 28.60810 | 0.07722 | 0.07732 |
| 3P11 | A | 8.49 | 23.89800 | 28.26900 | 0.07772 | 0.07872 |
| 3P12 | A | 8.46 | 27.17870 | 28.57480 | 0.07812 | 0.07812 |
| 3P13 | A | 8.4 | 23.89780 | 26.55000 | 0.07742 | 0.07742 |
| 3P14 | A | 8.53 | 26.87900 | 28.57770 | 0.07572 | 0.07582 |
| 3P15 | A | 8.48 | 28.46650 | 26.55000 | 0.07762 | 0.07782 |

| Gewicht gesamt a nach | Gewicht gesamt b nach | Gewicht Differenz a | Gewicht Differenz b | Gewicht Partikelaustrag | Volumen Probe | Gewicht Partikelaustrag |
|--------------------------|--------------------------|------------------------|------------------------|----------------------------|------------------|----------------------------|
| [g] | [g] | [g] | [g] | [g] | [l] | [g/l] |
| 27.11183 | 27.52618 | 0.00324 | 0.00353 | 0.00677 | 0.04880 | 0.138730 |
| 29.18722 | 28.51327 | 0.00266 | 0.00310 | 0.00576 | 0.09050 | 0.063646 |
| 27.50592 | 25.28547 | 0.00180 | 0.00219 | 0.00399 | 0.10890 | 0.036639 |
| 27.85760 | 28.05074 | 0.00292 | 0.00252 | 0.00544 | 0.42160 | 0.012903 |
| 27.85280 | 27.71040 | 0.00129 | 0.00070 | 0.00199 | 1.64560 | 0.001209 |
| 27.10320 | 28.34880 | 0.00338 | 0.00218 | 0.00556 | 1.69500 | 0.003280 |
| 26.18800 | 26.38840 | -0.00102 | -0.00112 | -0.00214 | 2.35530 | -0.000909 |
| 26.62880 | 29.69090 | 0.00138 | 0.00098 | 0.00236 | 1.18300 | 0.001995 |
| 27.26680 | 27.52530 | 0.00044 | 0.00011 | 0.00055 | 3.58580 | 0.000153 |
| 27.52690 | 28.68710 | 0.00258 | 0.00168 | 0.00426 | 2.17720 | 0.001957 |
| 23.97730 | 28.34750 | 0.00158 | -0.00022 | 0.00136 | 3.19210 | 0.000426 |
| 27.26080 | 28.65530 | 0.00398 | 0.00238 | 0.00636 | 2.18750 | 0.002907 |
| 23.97550 | 26.62700 | 0.00028 | -0.00042 | -0.00014 | 3.96760 | -0.000035 |
| 26.95900 | 28.65250 | 0.00428 | -0.00102 | 0.00326 | 4.78780 | 0.000681 |
| 28.56100 | 26.62850 | 0.01688 | 0.00068 | 0.01756 | 0.84370 | 0.020813 |

8.2.6 Bestimmung des durchschnittlichen Wassergehaltes der Filter

Tabelle 45: Berechnung des durchschnittlichen Wassergehaltes der Filter (0,45µm).

| Schale | Schale + Filter | Filter | Schale und Filter getrocknet | Filter getrocknet | Differenz | Wassergehalt |
|-------------|-----------------|-------------|------------------------------|-------------------|-------------|--------------|
| Gewicht [g] | Gewicht [g] | Gewicht [g] | Gewicht [g] | Gewicht [g] | Gewicht [g] | [%] |
| 26.36525 | 26.45449 | 0.08924 | 26.4520 | 0.0868 | 0.0025 | 2.79 |
| 26.31638 | 26.40625 | 0.08987 | 26.4006 | 0.0842 | 0.0057 | 6.31 |
| 27.96135 | 28.05132 | 0.08997 | 28.0484 | 0.0871 | 0.0029 | 3.25 |

8.2.7 Schwermetallgehalte der ausgeflossenen Lösungen

Tabelle 46: Kupfergehalte der ausgeflossenen Lösungen der Säulen 1, 2 und 3

| Säule 1 | Cu- Gehalt | Cu- Austrag | kumulativer Cu-Austrag |
|--------------------|-----------------------|------------------------|-----------------------------------|
| Probe | [µg/L] | [µg] | [µg] |
| 1P1 | 23.70 | 79.09 | 79.09 |
| 1P2 | 25.25 | 8.04 | 87.13 |
| 1P3 | 23.59 | 30.08 | 117.21 |
| 1P4 | 21.73 | 11.60 | 128.81 |
| 1P5 | 20.15 | 30.52 | 159.33 |
| 1P6 | 18.46 | 27.50 | 186.83 |
| 1P7 | 17.45 | 29.84 | 216.67 |
| 1P8 | 16.67 | 29.48 | 246.15 |
| 1P9 | 16.49 | 39.20 | 285.36 |
| 1P10 | 15.98 | 19.53 | 304.89 |
| 1P11A | 16.45 | 59.59 | 364.48 |
| 1P12 | 14.42 | 54.58 | 419.06 |
| 1P13 | 13.38 | 67.21 | 486.27 |
| 1P14 | 13.12 | 49.71 | 535.98 |
| 1P15 | 13.00 | 51.96 | 587.95 |
| 1P16 | 11.97 | 57.67 | 645.62 |
| 1P17 | 13.20 | 12.49 | 658.11 |

| Säule 2 | Cu- Gehalt | Cu- Austrag | kumulativer Cu-Austrag | Säule 3 | Cu- Gehalt | Cu- Austrag | kumulativer Cu-Austrag |
|--------------------|-----------------------|------------------------|-----------------------------------|--------------------|-----------------------|------------------------|-----------------------------------|
| Probe | [µg/L] | [µg] | [µg] | Probe | [µg/L] | [µg] | [µg] |
| 2P1 | 11.89 | 0.97 | 0.97 | 3P1 | 20.64 | 1.01 | 1.01 |
| 2P2 | 19.06 | 4.80 | 5.78 | 3P2 | 20.35 | 2.86 | 3.87 |
| 2P3 | 25.54 | 37.27 | 43.05 | 3P3 | 21.37 | 2.54 | 6.41 |
| 2P4 | 21.69 | 31.81 | 74.86 | 3P4 | 21.94 | 24.60 | 31.01 |
| 2P5 | 23.50 | 39.82 | 114.67 | 3P5 | 22.13 | 36.42 | 67.43 |
| 2P6 | 20.41 | 36.17 | 150.84 | 3P6 | 22.73 | 39.84 | 107.27 |
| 2P7 | 18.78 | 44.65 | 195.48 | 3P7 | 20.36 | 47.95 | 155.22 |
| 2P8 | 17.14 | 21.11 | 216.60 | 3P8 | 19.69 | 24.17 | 179.40 |
| 2P9 | 16.14 | 58.41 | 275.01 | 3P9 | 17.91 | 64.24 | 243.63 |
| 2P10 | 15.26 | 57.75 | 332.76 | 3P10 | 15.98 | 59.98 | 303.61 |
| 2P11 | 14.84 | 74.85 | 407.61 | 3P11 | 15.57 | 77.87 | 381.48 |
| 2P12 | 13.54 | 51.47 | 459.08 | 3P12 | 14.92 | 56.28 | 437.76 |
| 2P13 | 14.02 | 56.10 | 515.18 | 3P13 | 14.02 | 55.63 | 493.39 |
| 2P14 | 12.89 | 62.19 | 577.37 | 3P14 | 13.08 | 62.65 | 556.04 |
| 2P15 | 12.94 | 11.82 | 589.19 | 3P15 | 15.81 | 13.34 | 569.38 |

Tabelle 47: Zinkgehalte der ausgeflossenen Lösungen der Säulen 1, 2 und 3..

| Säule 1 | Zn- Gehalt | Zn- Austrag | kumulativer Zn-Austrag |
|--------------------|-----------------------|------------------------|-----------------------------------|
| Probe | [µg/L] | [µg] | [µg] |
| 1P1 | 15.79 | 52.7 | 52.7 |
| 1P2 | 6.69 | 2.1 | 54.8 |
| 1P3 | 4.36 | 5.6 | 60.4 |
| 1P4 | 2.89 | 1.5 | 61.9 |
| 1P5 | 5.06 | 7.7 | 69.6 |
| 1P6 | 3.06 | 4.6 | 74.1 |
| 1P7 | 3.32 | 5.7 | 79.8 |
| 1P8 | 5.80 | 10.3 | 90.1 |
| 1P9 | 1.33 | 3.2 | 93.2 |
| 1P10 | 0.34 | 0.4 | 93.6 |
| 1P11A | 1.53 | 5.6 | 99.2 |
| 1P12 | 0.02 | 0.1 | 99.3 |
| 1P13 | 0.36 | 1.8 | 101.1 |
| 1P14 | 0.14 | 0.5 | 101.6 |
| 1P15 | 0.05 | 0.2 | 101.8 |
| 1P16 | 1.03 | 5.0 | 106.8 |
| 1P17 | -0.06 | -0.1 | 106.7 |

| Säule 2 | Zn- Gehalt | Zn- Austrag | kumulativer Zn-Austrag | Säule 3 | Zn- Gehalt | Zn- Austrag | kumulativer Zn-Austrag |
|--------------------|-----------------------|------------------------|-----------------------------------|--------------------|-----------------------|------------------------|-----------------------------------|
| Probe | [µg/L] | [µg] | [µg] | Probe | [µg/L] | [µg] | [µg] |
| 2P1 | 249.80 | 20.4 | 20.4 | 3P1 | 20.59 | 1.0 | 1.0 |
| 2P2 | 13.62 | 3.4 | 23.8 | 3P2 | 11.52 | 1.6 | 2.6 |
| 2P3 | 3.45 | 5.0 | 28.9 | 3P3 | 10.10 | 1.2 | 3.8 |
| 2P4 | 2.38 | 3.5 | 32.3 | 3P4 | 4.91 | 5.5 | 9.3 |
| 2P5 | 3.37 | 5.7 | 38.1 | 3P5 | 5.25 | 8.6 | 18.0 |
| 2P6 | 3.94 | 7.0 | 45.0 | 3P6 | 3.77 | 6.6 | 24.6 |
| 2P7 | 2.93 | 7.0 | 52.0 | 3P7 | 4.13 | 9.7 | 34.3 |
| 2P8 | 2.74 | 3.4 | 55.4 | 3P8 | 4.46 | 5.5 | 39.8 |
| 2P9 | 0.60 | 2.2 | 57.6 | 3P9 | 1.57 | 5.6 | 45.4 |
| 2P10 | 0.84 | 3.2 | 60.7 | 3P10 | 0.92 | 3.5 | 48.9 |
| 2P11 | 0.24 | 1.2 | 62.0 | 3P11 | 0.78 | 3.9 | 52.8 |
| 2P12 | 0.72 | 2.7 | 64.7 | 3P12 | 0.06 | 0.2 | 53.0 |
| 2P13 | 0.46 | 1.9 | 66.6 | 3P13 | 0.49 | 1.9 | 55.0 |
| 2P14 | 9.55 | 46.1 | 112.6 | 3P14 | 1.25 | 6.0 | 60.9 |
| 2P15 | 0.30 | 0.3 | 112.9 | 3P15 | 3.49 | 2.9 | 63.9 |

Tabelle 48: Bleigehalte der ausgeflossenen Lösungen der Säulen 1, 2 und 3.

| Säule 1 | Pb- Gehalt | Pb- Austrag | kumulativer Pb-Austrag |
|--------------------|-----------------------|------------------------|-----------------------------------|
| Probe | [µg/L] | [µg] | [µg] |
| 1P1 | 1.98 | 6.61 | 6.61 |
| 1P2 | 5.61 | 1.79 | 8.39 |
| 1P3 | 5.75 | 7.33 | 15.73 |
| 1P4 | 6.04 | 3.22 | 18.95 |
| 1P5 | 6.37 | 9.65 | 28.60 |
| 1P6 | 4.94 | 7.36 | 35.96 |
| 1P7 | 7.70 | 13.17 | 49.13 |
| 1P8 | 3.19 | 5.64 | 54.77 |
| 1P9 | 0.70 | 1.66 | 56.43 |
| 1P10 | 0.69 | 0.84 | 57.27 |
| 1P11A | 0.62 | 2.25 | 59.52 |
| 1P12 | 0.75 | 2.84 | 62.36 |
| 1P13 | 0.86 | 4.32 | 66.68 |
| 1P14 | 0.65 | 2.46 | 69.14 |
| 1P15 | 0.44 | 1.76 | 70.90 |
| 1P16 | 0.55 | 2.65 | 73.55 |
| 1P17 | 0.33 | 0.31 | 73.86 |

| Säule 2 | Pb- Gehalt | Pb- Austrag | kumulativer Pb-Austrag | Säule 3 | Pb- Gehalt | Pb- Austrag | kumulativer Pb-Austrag |
|--------------------|-----------------------|------------------------|-----------------------------------|--------------------|-----------------------|------------------------|-----------------------------------|
| Probe | [µg/L] | [µg] | [µg] | Probe | [µg/L] | [µg] | [µg] |
| 2P1 | 0.59 | 0.05 | 0.05 | 3P1 | 3.31 | 0.16 | 0.16 |
| 2P2 | -0.01 | 0.00 | 0.05 | 3P2 | 3.34 | 0.47 | 0.63 |
| 2P3 | 0.07 | 0.10 | 0.15 | 3P3 | 3.67 | 0.44 | 1.07 |
| 2P4 | 0.97 | 1.42 | 1.57 | 3P4 | 3.65 | 4.09 | 5.16 |
| 2P5 | 3.16 | 5.35 | 6.92 | 3P5 | 3.48 | 5.73 | 10.89 |
| 2P6 | 4.06 | 7.20 | 14.12 | 3P6 | 4.33 | 7.59 | 18.48 |
| 2P7 | 4.14 | 9.84 | 23.96 | 3P7 | 5.07 | 11.94 | 30.42 |
| 2P8 | 0.46 | 0.57 | 24.53 | 3P8 | 4.55 | 5.59 | 36.00 |
| 2P9 | -0.03 | -0.11 | 24.42 | 3P9 | 2.63 | 9.43 | 45.43 |
| 2P10 | 0.03 | 0.11 | 24.53 | 3P10 | 3.03 | 11.37 | 56.81 |
| 2P11 | 3.12 | 15.73 | 40.27 | 3P11 | 3.40 | 17.01 | 73.81 |
| 2P12 | 2.83 | 10.76 | 51.02 | 3P12 | 3.35 | 12.63 | 86.45 |
| 2P13 | 2.87 | 11.48 | 62.50 | 3P13 | 2.93 | 11.63 | 98.07 |
| 2P14 | 3.18 | 15.35 | 77.85 | 3P14 | 3.10 | 14.84 | 112.91 |
| 2P15 | 3.13 | 2.86 | 80.71 | 3P15 | 2.45 | 2.07 | 114.98 |

8.2.8 Schwermetallgehalte der Partikelproben

Tabelle 49: Kupfergehalte der Partikelproben der Säulen 1, 2 und 3.

| Säule 1 | Cu-Gehalt | Cu-Austrag | kumulativer Cu-Austrag |
|---------|-----------|------------|------------------------|
| Probe | [µg/L] | [µg] | [µg] |
| 1P1 | 1.4 | 4.51 | 4.51 |
| 1P2 | 0.4 | 0.13 | 4.64 |
| 1P3 | 0.3 | 0.38 | 5.01 |
| 1P4 | 0.5 | 0.27 | 5.28 |
| 1P5 | 0.1 | 0.10 | 5.38 |
| 1P6 | 0.1 | 0.16 | 5.54 |
| 1P7 | 0.2 | 0.32 | 5.86 |
| 1P8 | 0.1 | 0.20 | 6.06 |
| 1P9 | 0.1 | 0.21 | 6.26 |
| 1P10 | 0.1 | 0.06 | 6.32 |
| 1P11A | 0.0 | 0.17 | 6.49 |
| 1P12 | 0.1 | 0.28 | 6.77 |
| 1P13 | 0.0 | 0.19 | 6.96 |
| 1P14 | 0.1 | 0.22 | 7.17 |
| 1P15 | 0.1 | 0.22 | 7.39 |
| 1P16 | 0.1 | 0.30 | 7.70 |
| 1P17 | 0.1 | 0.06 | 7.76 |

| Säule 2 | Cu-Gehalt | Cu-Austrag | kumulativer Cu-Austrag | Säule 3 | Cu-Gehalt | Cu-Austrag | kumulativer Cu-Austrag |
|---------|-----------|------------|------------------------|---------|-----------|------------|------------------------|
| Probe | [µg/L] | [µg] | [µg] | Probe | [µg/L] | [µg] | [µg] |
| 2P1 | 1.80 | 0.15 | 0.15 | 3P1 | 1.70 | 0.08 | 0.08 |
| 2P2 | 1.80 | 0.45 | 0.60 | 3P2 | 0.96 | 0.13 | 0.22 |
| 2P3 | 0.33 | 0.49 | 1.09 | 3P3 | 0.71 | 0.08 | 0.30 |
| 2P4 | 0.07 | 0.10 | 1.19 | 3P4 | 0.10 | 0.11 | 0.41 |
| 2P5 | 0.06 | 0.09 | 1.29 | 3P5 | 0.29 | 0.47 | 0.88 |
| 2P6 | 0.11 | 0.20 | 1.49 | 3P6 | 0.18 | 0.32 | 1.20 |
| 2P7 | 0.13 | 0.32 | 1.81 | 3P7 | 0.15 | 0.34 | 1.54 |
| 2P8 | 0.03 | 0.04 | 1.84 | 3P8 | 0.14 | 0.17 | 1.71 |
| 2P9 | 0.09 | 0.32 | 2.16 | 3P9 | 0.09 | 0.32 | 2.03 |
| 2P10 | 0.13 | 0.48 | 2.64 | 3P10 | 0.11 | 0.42 | 2.45 |
| 2P11 | 0.10 | 0.49 | 3.13 | 3P11 | 0.08 | 0.40 | 2.85 |
| 2P12 | b.d.l. | 0.00 | 3.13 | 3P12 | 0.09 | 0.33 | 3.19 |
| 2P13 | 0.04 | 0.17 | 3.31 | 3P13 | 0.04 | 0.18 | 3.36 |
| 2P14 | 0.04 | 0.19 | 3.50 | 3P14 | 0.01 | 0.07 | 3.43 |
| 2P15 | 0.12 | 0.11 | 3.61 | 3P15 | 0.25 | 0.21 | 3.64 |

Tabelle 50: Zinkgehalte der Partikelproben der Säulen 1, 2, und 3.

| Säule 1 | Zn- Gehalt | Zn- Austrag | kumulativer Zn-Austrag |
|--------------------|-----------------------|------------------------|-----------------------------------|
| Probe | [µg/L] | [µg] | [µg] |
| 1P1 | 0.95 | 3.17 | 3.17 |
| 1P2 | 0.65 | 0.21 | 3.38 |
| 1P3 | 0.10 | 0.13 | 3.51 |
| 1P4 | 1.21 | 0.65 | 4.15 |
| 1P5 | b.d.l. | 0.00 | 4.15 |
| 1P6 | 0.18 | 0.26 | 4.42 |
| 1P7 | 0.46 | 0.79 | 5.21 |
| 1P8 | 0.34 | 0.61 | 5.82 |
| 1P9 | 0.22 | 0.53 | 6.35 |
| 1P10 | 0.42 | 0.52 | 6.87 |
| 1P11A | 0.09 | 0.32 | 7.19 |
| 1P12 | 0.25 | 0.93 | 8.12 |
| 1P13 | 0.10 | 0.48 | 8.61 |
| 1P14 | 0.16 | 0.60 | 9.20 |
| 1P15 | 0.17 | 0.68 | 9.88 |
| 1P16 | 0.11 | 0.51 | 10.39 |
| 1P17 | 0.10 | 0.09 | 10.48 |

| Säule 2 | Zn- Gehalt | Zn- Austrag | kumulativer Zn-Austrag | Säule 3 | Zn- Gehalt | Zn- Austrag | kumulativer Zn-Austrag |
|--------------------|-----------------------|------------------------|-----------------------------------|--------------------|-----------------------|------------------------|-----------------------------------|
| Probe | [µg/L] | [µg] | [µg] | Probe | [µg/L] | [µg] | [µg] |
| 2P1 | 8.71 | 0.71 | 0.71 | 3P1 | 3.43 | 0.17 | 0.17 |
| 2P2 | 1.50 | 0.38 | 1.09 | 3P2 | 0.14 | 0.02 | 0.19 |
| 2P3 | 0.23 | 0.33 | 1.42 | 3P3 | b.d.l. | 0.00 | 0.19 |
| 2P4 | -0.09 | 0.00 | 1.42 | 3P4 | 0.08 | 0.08 | 0.27 |
| 2P5 | 0.11 | 0.18 | 1.60 | 3P5 | 0.39 | 0.64 | 0.91 |
| 2P6 | 0.33 | 0.59 | 2.19 | 3P6 | 0.34 | 0.59 | 1.50 |
| 2P7 | 0.28 | 0.67 | 2.86 | 3P7 | 0.09 | 0.21 | 1.71 |
| 2P8 | 0.33 | 0.41 | 3.27 | 3P8 | 0.33 | 0.41 | 2.12 |
| 2P9 | 0.17 | 0.60 | 3.88 | 3P9 | 0.14 | 0.51 | 2.63 |
| 2P10 | 0.26 | 0.99 | 4.87 | 3P10 | 0.25 | 0.95 | 3.58 |
| 2P11 | 0.21 | 1.08 | 5.95 | 3P11 | 0.28 | 1.41 | 4.98 |
| 2P12 | 0.15 | 0.59 | 6.54 | 3P12 | 0.27 | 1.02 | 6.00 |
| 2P13 | 0.18 | 0.73 | 7.27 | 3P13 | 0.08 | 0.31 | 6.31 |
| 2P14 | 0.07 | 0.34 | 7.61 | 3P14 | -0.01 | 0.00 | 6.31 |
| 2P15 | 0.11 | 0.10 | 7.72 | 3P15 | 0.43 | 0.36 | 6.67 |

Tabelle 51: Bleigehalte der Partikelproben der Säulen 1, 2 und 3.

| Säule 1 | Pb-Gehalt | Pb-Austrag | kumulativer Pb-Austrag |
|----------------|------------------|-------------------|-------------------------------|
| Probe | [µg/L] | [µg] | [µg] |
| 1P1 | 3.41 | 11.36 | 11.36 |
| 1P2 | 2.47 | 0.79 | 12.15 |
| 1P3 | 1.51 | 1.93 | 14.08 |
| 1P4 | 2.39 | 1.28 | 15.35 |
| 1P5 | 0.75 | 1.14 | 16.50 |
| 1P6 | 0.58 | 0.87 | 17.37 |
| 1P7 | 1.04 | 1.78 | 19.15 |
| 1P8 | 0.73 | 1.30 | 20.45 |
| 1P9 | 0.93 | 2.21 | 22.66 |
| 1P10 | 0.81 | 0.99 | 23.65 |
| 1P11A | 0.21 | 0.75 | 24.40 |
| 1P12 | 0.75 | 2.85 | 27.25 |
| 1P13 | 0.33 | 1.67 | 28.92 |
| 1P14 | 0.45 | 1.70 | 30.63 |
| 1P15 | 0.20 | 0.82 | 31.44 |
| 1P16 | 0.19 | 0.93 | 32.38 |
| 1P17 | 0.14 | 0.13 | 32.51 |

| Säule 2 | Pb-Gehalt | Pb-Austrag | kumulativer Pb-Austrag | Säule 3 | Pb-Gehalt | Pb-Austrag | kumulativer Pb-Austrag |
|----------------|------------------|-------------------|-------------------------------|----------------|------------------|-------------------|-------------------------------|
| Probe | [µg/L] | [µg] | [µg] | Probe | [µg/L] | [µg] | [µg] |
| 2P1 | 2.25 | 0.18 | 0.18 | 3P1 | 3.73 | 0.18 | 0.18 |
| 2P2 | 2.84 | 0.71 | 0.90 | 3P2 | 1.69 | 0.24 | 0.42 |
| 2P3 | 1.57 | 2.29 | 3.18 | 3P3 | 1.57 | 0.19 | 0.61 |
| 2P4 | 0.28 | 0.42 | 3.60 | 3P4 | 0.36 | 0.40 | 1.01 |
| 2P5 | 0.34 | 0.58 | 4.18 | 3P5 | 1.05 | 1.73 | 2.73 |
| 2P6 | 0.69 | 1.22 | 5.40 | 3P6 | 0.88 | 1.54 | 4.28 |
| 2P7 | 0.76 | 1.81 | 7.20 | 3P7 | 0.38 | 0.89 | 5.16 |
| 2P8 | 0.97 | 1.19 | 8.39 | 3P8 | 0.54 | 0.66 | 5.83 |
| 2P9 | 0.72 | 2.60 | 11.00 | 3P9 | 0.37 | 1.33 | 7.15 |
| 2P10 | 1.21 | 4.59 | 15.59 | 3P10 | 0.70 | 2.63 | 9.79 |
| 2P11 | 0.64 | 3.24 | 18.82 | 3P11 | 0.43 | 2.13 | 11.92 |
| 2P12 | 0.62 | 2.37 | 21.20 | 3P12 | 0.43 | 1.60 | 13.52 |
| 2P13 | 0.14 | 0.57 | 21.76 | 3P13 | 0.11 | 0.43 | 13.95 |
| 2P14 | 0.20 | 0.95 | 22.71 | 3P14 | 0.21 | 1.02 | 14.97 |
| 2P15 | 0.22 | 0.20 | 22.91 | 3P15 | 0.35 | 0.30 | 15.27 |

8.2.9 Anionen-Kationen-Bilanz

Die Makrokationen Ca, K, Mg und Natrium sowie die Anionen Nitrat, Chlorid und Sulfat wurden gemessen. Allerdings liegen die Nitratwerte oberhalb der bis 25 mg/kg durchgeführten Kalibration und wurden deshalb nicht verwendet. Die Bicarbonat Konzentration wurde anhand der Kalzium Konzentration und des Löslichkeitsdiagrammes ausgerechnet.

$$[\text{Ca}^{2+}] [\text{HCO}_3^-]^2 / p_{\text{CO}_2} = 10^{-5.8} \quad (\text{Löslichkeitsgleichgewicht})$$

$$[\text{HCO}_3^-]^2 = (p_{\text{CO}_2} * 10^{-5.8}) / [\text{Ca}^{2+}] \quad p_{\text{CO}_2} = 10^{-3.5}$$

$$[\text{HCO}_3^-]^2 = ((10^{-9.3} / [\text{Ca}^{2+}])^{0.5})$$

Um die Bilanz auszugleichen wurde die Differenz ermittelt. Bei positiver Ladung stellt diese Ammonium dar, bei negativer Nitrat.

Tabelle 52: Messwerte der Anionen mittels IC in den Perkolatproben der Säule 1.

| Probe | Filter | Chlorid [mg/L] | Nitrat [mg/L] | Sulfat [mg/L] |
|-------|--------|-------------------|------------------|------------------|
| 1P1 | N | 7.63 | 228.88 | 48.77 |
| 1P2 | N | 3.47 | 88.59 | 28.69 |
| 1P3 | N | 1.50 | 35.06 | 14.80 |
| 1P4 | N | 1.05 | 21.97 | 5.55 |
| 1P5 | N | 2.86 | 21.92 | 9.68 |
| 1P6 | N | 2.66 | 22.46 | 9.67 |
| 1P7 | N | 2.33 | 16.23 | 7.27 |
| 1P8 | A | 2.14 | 20.79 | 6.54 |
| 1P9 | N | 0.66 | 23.62 | 4.51 |
| 1P10 | A | 0.63 | 24.58 | 4.78 |
| 1P11A | A | 0.97 | 25.58 | 4.62 |
| 1P12 | A | 0.30 | 26.82 | 4.08 |
| 1P13 | A | 0.82 | 32.52 | 4.97 |
| 1P14 | A | 0.68 | 37.46 | 4.27 |
| 1P15 | A | 0.68 | 32.15 | 4.61 |
| 1P16 | A | 0.85 | 23.46 | 4.48 |
| 1P17 | A | 0.75 | 19.62 | 4.86 |

Tabelle 53: Messwerte der Anionen mittels IC in den Perkolatproben der Säule 2 und 3.

| Probe | Filter | Chlorid | Nitrat | Sulfat | Probe | Filter | Chlorid | Nitrat | Sulfat |
|-------|--------|---------|--------|--------|-------|--------|---------|--------|--------|
| | | [mg/L] | [mg/L] | [mg/L] | | | [mg/L] | [mg/L] | [mg/L] |
| 2P1 | N | 14.04 | 18.56 | 58.25 | 3P1 | N | 5.71 | 164.32 | 30.35 |
| 2P2 | N | 9.59 | 173.55 | 46.78 | 3P2 | N | 4.75 | 202.49 | 31.07 |
| 2P3 | N | 4.18 | 288.88 | 40.36 | 3P3 | N | 4.43 | 233.02 | 34.43 |
| 2P4 | N | 2.85 | 232.66 | 36.38 | 3P4 | N | 4.39 | 298.00 | 41.13 |
| 2P5 | A | 1.20 | 70.25 | 19.13 | 3P5 | A | 3.52 | 268.69 | 39.91 |
| 2P6 | A | 0.77 | 21.96 | 4.51 | 3P6 | A | 1.07 | 83.46 | 20.81 |
| 2P7 | N | 0.35 | 21.57 | 3.63 | 3P7 | N | b.d.l. | 9.69 | 1.34 |
| 2P8 | A | 0.43 | 23.80 | 3.67 | 3P8 | A | b.d.l. | 10.98 | 1.23 |
| 2P9 | A | b.d.l. | 24.87 | 3.71 | 3P9 | A | 0.25 | 23.84 | 3.75 |
| 2P10 | A | 0.18 | 15.86 | 1.97 | 3P10 | A | b.d.l. | 24.15 | 3.57 |
| 2P11 | A | b.d.l. | 14.47 | 1.59 | 3P11 | A | 0.57 | 28.10 | 4.04 |
| 2P12 | A | 0.30 | 33.90 | 4.30 | 3P12 | A | 0.28 | 31.58 | 4.12 |
| 2P13 | A | 0.63 | 28.35 | 3.95 | 3P13 | A | 0.23 | 36.61 | 4.05 |
| 2P14 | A | 0.58 | 26.44 | 4.10 | 3P14 | A | 0.01 | 27.39 | 4.37 |
| 2P15 | A | 0.62 | 30.48 | 5.16 | 3P15 | A | 0.88 | 33.12 | 6.12 |

Tabelle 54: Messwerte der Kationen mittels ICP in den Perkolatproben der Säule 1.

| Probe | Ca | RSD | K | RSD | Mg | RSD | Na | RSD |
|-------|--------|-----|--------|-----|--------|-----|--------|-----|
| | [mg/L] | [%] | [mg/L] | [%] | [mg/L] | [%] | [mg/L] | [%] |
| 1P1 | 45.59 | 0.6 | 4.588 | 0.6 | 5.288 | 0.3 | 4.354 | 0.2 |
| 1P2 | 44.023 | 0.5 | 3.731 | 0.8 | 4.364 | 0.3 | 3.295 | 0.6 |
| 1P3 | 42.301 | 1.5 | 3.315 | 1.6 | 3.872 | 0.6 | 2.95 | 1.1 |
| 1P4 | 41.998 | 0.6 | 3.592 | 1.1 | 3.755 | 0.5 | 2.882 | 1 |
| 1P5 | 42.385 | 0.8 | 3.235 | 0.3 | 3.894 | 0.1 | 3.054 | 0.7 |
| 1P6 | 41.634 | 1.9 | 3.378 | 1 | 3.972 | 0.3 | 3.006 | 0.5 |
| 1P7 | 42.909 | 0.7 | 3.458 | 1.2 | 4.166 | 0.5 | 2.827 | 0.5 |
| 1P8 | 42.98 | 0.2 | 3.655 | 1.1 | 4.32 | 0.4 | 2.81 | 0.6 |
| 1P9 | 42.856 | 1.2 | 3.609 | 1.4 | 4.41 | 0.7 | 2.795 | 1.4 |
| 1P10 | 44.144 | 2.1 | 3.682 | 0.6 | 4.456 | 0.8 | 3.094 | 0.5 |
| 1P11A | 43.216 | 0.8 | 3.83 | 0.6 | 4.508 | 0.6 | 3.169 | 1.3 |
| 1P11N | 42.672 | 0.6 | 3.606 | 0.2 | 4.446 | 0.2 | 3.152 | 0.6 |
| 1P12 | 34.223 | 1.5 | 3.731 | 1.4 | 4.604 | 0.9 | 2.283 | 2 |
| 1P13 | 44.664 | 0.7 | 3.665 | 0.8 | 4.848 | 0.1 | 1.55 | 1.8 |
| 1P14 | 44.886 | 1.1 | 3.854 | 1.2 | 5.182 | 0.5 | 1.104 | 1.5 |
| 1P15 | 44.944 | 1.1 | 3.857 | 1.9 | 5.345 | 1.3 | 0.876 | 1.6 |
| 1P16 | 43.943 | 0.4 | 3.651 | 1.9 | 5.199 | 0.8 | 0.687 | 0.1 |
| 1P17 | 35.744 | 0.7 | 3.58 | 0.9 | 5.21 | 1.1 | 0.65 | 1 |

Tabelle 55: Messwerte der Kationen mittels ICP in den Perkolatproben der Säule 2.

| Probe | Ca | RSD | K | RSD | Mg | RSD | Na | RSD |
|-------|--------|-----|--------|-----|--------|-----|--------|-----|
| | [mg/L] | [%] | [mg/L] | [%] | [mg/L] | [%] | [mg/L] | [%] |
| | | | | | | | | |
| 2P1 | 19.758 | 1 | 9.063 | 1.8 | 4.619 | 0.8 | 10.859 | 1.3 |
| 2P2 | 38.84 | 1.5 | 7.995 | 1.4 | 5.658 | 0.6 | 7.616 | 1.2 |
| 2P3 | 45.583 | 1.2 | 4.725 | 1.4 | 5.616 | 0.4 | 4.283 | 0.8 |
| 2P4 | 45.865 | 1.2 | 4.214 | 1 | 5.319 | 0.7 | 3.659 | 1 |
| 2P5 | 42.614 | 0.5 | 3.863 | 0.4 | 4.313 | 0.2 | 3.068 | 0.3 |
| 2P6 | 40.981 | 0.8 | 3.688 | 0.3 | 3.936 | 0.9 | 2.866 | 0.8 |
| 2P7 | 41.812 | 1.7 | 3.72 | 0.4 | 4.053 | 0.5 | 2.802 | 0.4 |
| 2P8 | 42.841 | 1.2 | 3.815 | 1.8 | 4.18 | 0.5 | 2.814 | 0.6 |
| 2P9 | 42.353 | 1.3 | 3.836 | 1 | 4.253 | 0.4 | 2.798 | 0.8 |
| 2P10 | 43.223 | 0.9 | 3.871 | 1.6 | 4.443 | 0.6 | 2.888 | 0.7 |
| 2P11 | 44.162 | 1.6 | 4.362 | 1.1 | 4.777 | 0.4 | 2.518 | 1.2 |
| 2P12 | 44.487 | 1 | 4.009 | 1.2 | 5.052 | 0.2 | 1.495 | 1.2 |
| 2P13 | 44.733 | 1.1 | 4.181 | 1.4 | 5.241 | 0.8 | 1.179 | 0.5 |
| 2P14 | 45.064 | 0.6 | 3.895 | 0.4 | 5.312 | 0.3 | 0.85 | 1.9 |
| 2P15 | 35.697 | 0.7 | 3.891 | 0.2 | 5.545 | 0.2 | 0.784 | 0.4 |

Tabelle 56: Messwerte der Kationen mittels ICP in den Perkolatproben der Säule 3.

| Probe | Ca | RSD | K | RSD | Mg | RSD | Na | RSD |
|-------|--------|-----|--------|-----|--------|-----|--------|-----|
| | [mg/L] | [%] | [mg/L] | [%] | [mg/L] | [%] | [mg/L] | [%] |
| | | | | | | | | |
| 3P1 | 36.866 | 1.7 | 4.961 | 1 | 4.177 | 0.4 | 4.684 | 0.4 |
| 3P2 | 40.559 | 1.4 | 4.693 | 0.7 | 4.675 | 0.2 | 4.202 | 0.6 |
| 3P3 | 41.468 | 1.1 | 4.591 | 1.6 | 4.902 | 0.2 | 4.106 | 0.7 |
| 3P4 | 45.519 | 1.4 | 4.307 | 0.6 | 5.409 | 0.4 | 3.888 | 0.8 |
| 3P5 | 46.019 | 2.3 | 4.149 | 1.4 | 5.333 | 0.6 | 3.534 | 1 |
| 3P6 | 42.651 | 0.6 | 3.562 | 0 | 4.085 | 0.2 | 3.059 | 0.5 |
| 3P7 | 41.806 | 0.7 | 3.286 | 0.3 | 3.729 | 0.2 | 2.876 | 0.7 |
| 3P8 | 41.974 | 0.7 | 3.502 | 1.7 | 3.918 | 0.6 | 2.923 | 1.7 |
| 3P9 | 42.163 | 1 | 3.416 | 0.5 | 4.005 | 0.2 | 2.771 | 0.3 |
| 3P10 | 42.606 | 1.9 | 3.412 | 1.2 | 4.135 | 0.4 | 3.002 | 0.9 |
| 3P11 | 44.484 | 1.4 | 3.884 | 1.2 | 4.525 | 0.6 | 3.454 | 1.1 |
| 3P12 | 43.97 | 0.8 | 3.796 | 1 | 4.755 | 0.9 | 2.203 | 0.9 |
| 3P13 | 44.491 | 0.9 | 3.706 | 0.3 | 4.945 | 0.3 | 1.432 | 1.1 |
| 3P14 | 45.356 | 1.2 | 3.773 | 1.7 | 5.276 | 1.3 | 1.05 | 3 |
| 3P15 | 33.183 | 0.5 | 3.782 | 0.7 | 5.69 | 1.1 | 0.964 | 1.4 |

8.3 Batchexperimente

8.3.1 Kupfer

Tabelle 57: Kupferauswaschung der Batchversuche mit den unterschiedlichen Volumen und Lösungszusammensetzungen.

| | | | Probenahme | | | |
|-----------|---------|----------|-------------|-------------|-------------|-------------|
| | | | 1 | 2 | 3 | 4 |
| | Volumen | Batchnr. | Cu | Cu | Cu | Cu |
| | | | [g/kg Erde] | [g/kg Erde] | [g/kg Erde] | [g/kg Erde] |
| 10 mM Sal | 35 ml | 8 | 0.01 | 0.30 | 0.18 | 0.10 |
| | 70 ml | 4 | 0.01 | 0.38 | 0.30 | 0.12 |
| | 140 ml | 2 | 0.03 | 0.47 | 0.20 | 0.13 |
| | 280 ml | 6 | 0.05 | 0.41 | 0.25 | 0.20 |
| 1 mM Sal | 35 ml | 7 | 0.00 | 0.29 | 0.15 | 0.09 |
| | 70 ml | 3 | 0.01 | 0.37 | 0.18 | 0.11 |
| | 140 ml | 1 | 0.03 | 0.44 | 0.18 | 0.12 |
| | 280 ml | 5 | 0.04 | 0.40 | 0.26 | 0.20 |
| Regen | 35 ml | 9 | 0.00 | 0.30 | 0.17 | 0.08 |
| | 70 ml | 10 | 0.01 | 0.37 | 0.18 | 0.10 |
| | 140 ml | 11 | 0.03 | 0.43 | 0.19 | 0.13 |
| | 280 ml | 12 | 0.03 | 0.38 | 0.24 | 0.16 |

Tabelle 58: Kumulative Kupferauswaschung der Batchversuche in Tabelle 57.

| | | | Probenahme | | | |
|-----------|---------|----------|--------------|--------------|--------------|--------------|
| | | | 1 | 2 | 3 | 4 |
| | Volumen | Batchnr. | Cu kumulativ | Cu kumulativ | Cu kumulativ | Cu kumulativ |
| | | | [g/kg Erde] | [g/kg Erde] | [g/kg Erde] | [g/kg Erde] |
| 10 mM Sal | 35 ml | 8 | 0.01 | 0.30 | 0.48 | 0.58 |
| | 70 ml | 4 | 0.01 | 0.39 | 0.69 | 0.81 |
| | 140 ml | 2 | 0.03 | 0.49 | 0.69 | 0.82 |
| | 280 ml | 6 | 0.05 | 0.46 | 0.71 | 0.91 |
| 1 mM Sal | 35 ml | 7 | 0.00 | 0.30 | 0.45 | 0.54 |
| | 70 ml | 3 | 0.01 | 0.38 | 0.56 | 0.66 |
| | 140 ml | 1 | 0.03 | 0.47 | 0.65 | 0.76 |
| | 280 ml | 5 | 0.04 | 0.44 | 0.70 | 0.90 |
| Regen | 35 ml | 9 | 0.00 | 0.30 | 0.47 | 0.55 |
| | 70 ml | 10 | 0.01 | 0.38 | 0.56 | 0.66 |
| | 140 ml | 11 | 0.03 | 0.47 | 0.66 | 0.79 |
| | 280 ml | 12 | 0.03 | 0.41 | 0.65 | 0.81 |

8.3.2 Zink

Tabelle 59: Zinkauswaschung der Batchversuche mit den unterschiedlichen Volumen und Lösungszusammensetzungen.

| | | | Probenahme | | | |
|-----------|---------|----------|-------------|-------------|-------------|-------------|
| | | | 1 | 2 | 3 | 4 |
| | Volumen | Batchnr. | Zn | Zn | Zn | Zn |
| | | | [g/kg Erde] | [g/kg Erde] | [g/kg Erde] | [g/kg Erde] |
| 10 mM Sal | 35 ml | 8 | 0.01 | 0.13 | 0.15 | 0.10 |
| | 70 ml | 4 | 0.00 | 0.42 | 0.27 | 0.18 |
| | 140 ml | 2 | 0.01 | 0.46 | 0.32 | 0.31 |
| | 280 ml | 6 | 0.01 | 0.50 | 0.60 | 0.59 |
| 1 mM Sal | 35 ml | 7 | 0.00 | 0.07 | 0.05 | 0.04 |
| | 70 ml | 3 | 0.00 | 0.12 | 0.06 | 0.05 |
| | 140 ml | 1 | 0.00 | 0.45 | 0.09 | 0.09 |
| | 280 ml | 5 | 0.00 | 0.28 | 0.19 | 0.16 |
| Regen | 35 ml | 9 | 0.00 | 0.06 | 0.05 | 0.03 |
| | 70 ml | 10 | 0.00 | 0.10 | 0.05 | 0.04 |
| | 140 ml | 11 | 0.00 | 0.14 | 0.08 | 0.04 |
| | 280 ml | 12 | 0.00 | 0.13 | 0.09 | 0.08 |

Tabelle 60: Kumulative Zinkauswaschung der Batchversuche in Tabelle 59.

| | | | Probenahme | | | |
|-----------|---------|----------|--------------|--------------|--------------|--------------|
| | | | 1 | 2 | 3 | 4 |
| | Volumen | Batchnr. | Zn kumulativ | Zn kumulativ | Zn kumulativ | Zn kumulativ |
| | | | [g/kg Erde] | [g/kg Erde] | [g/kg Erde] | [g/kg Erde] |
| 10 mM Sal | 35 ml | 8 | 0.01 | 0.14 | 0.29 | 0.38 |
| | 70 ml | 4 | 0.00 | 0.42 | 0.69 | 0.87 |
| | 140 ml | 2 | 0.01 | 0.47 | 0.79 | 1.10 |
| | 280 ml | 6 | 0.01 | 0.51 | 1.10 | 1.69 |
| 1 mM Sal | 35 ml | 7 | 0.00 | 0.07 | 0.12 | 0.16 |
| | 70 ml | 3 | 0.00 | 0.12 | 0.18 | 0.23 |
| | 140 ml | 1 | 0.00 | 0.45 | 0.54 | 0.62 |
| | 280 ml | 5 | 0.00 | 0.28 | 0.47 | 0.64 |
| Regen | 35 ml | 9 | 0.00 | 0.06 | 0.12 | 0.15 |
| | 70 ml | 10 | 0.00 | 0.10 | 0.15 | 0.19 |
| | 140 ml | 11 | 0.00 | 0.14 | 0.22 | 0.26 |
| | 280 ml | 12 | 0.00 | 0.13 | 0.22 | 0.29 |

8.3.3 Blei

Tabelle 61: Bleiauswaschung der Batchversuche mit den unterschiedlichen Volumen und Lösungszusammensetzungen.

| | | | Probenahme | | | |
|----------|---------|----------|-------------|-------------|-------------|-------------|
| | | | 1 | 2 | 3 | 4 |
| | Volumen | Batchnr. | Pb | Pb | Pb | Pb |
| | | | [g/kg Erde] | [g/kg Erde] | [g/kg Erde] | [g/kg Erde] |
| 10mM Sal | 35 ml | 8 | 0.003 | 0.009 | 0.033 | 0.012 |
| | 70 ml | 4 | 0.001 | 0.028 | 0.029 | 0.021 |
| | 140 ml | 2 | 0.003 | 0.050 | 0.043 | 0.030 |
| | 280 ml | 6 | 0.017 | 0.140 | 0.081 | 0.065 |
| 1 mM Sal | 35 ml | 7 | 0.000 | 0.003 | 0.003 | 0.002 |
| | 70 ml | 3 | 0.000 | 0.007 | 0.005 | 0.005 |
| | 140 ml | 1 | 0.001 | 0.011 | 0.007 | 0.006 |
| | 280 ml | 5 | 0.001 | 0.016 | 0.010 | 0.010 |
| Regen | 35 ml | 9 | 0.000 | 0.014 | 0.011 | 0.009 |
| | 70 ml | 10 | 0.000 | 0.004 | 0.004 | 0.002 |
| | 140 ml | 11 | 0.001 | 0.004 | 0.005 | 0.001 |
| | 280 ml | 12 | 0.001 | 0.003 | 0.006 | 0.001 |

Tabelle 62: Kumulative Bleiauswaschung der Batchversuche in Tabelle 61.

| | | | Probenahme | | | |
|----------|---------|----------|--------------|--------------|--------------|--------------|
| | | | 1 | 2 | 3 | 4 |
| | Volumen | Batchnr. | Pb kumulativ | Pb kumulativ | Pb kumulativ | Pb kumulativ |
| | | | [g/kg Erde] | [g/kg Erde] | [g/kg Erde] | [g/kg Erde] |
| 10mM Sal | 35 ml | 8 | 0.003 | 0.012 | 0.045 | 0.057 |
| | 70 ml | 4 | 0.001 | 0.029 | 0.059 | 0.080 |
| | 140 ml | 2 | 0.003 | 0.053 | 0.096 | 0.126 |
| | 280 ml | 6 | 0.017 | 0.157 | 0.238 | 0.303 |
| 1 mM Sal | 35 ml | 7 | 0.000 | 0.003 | 0.006 | 0.008 |
| | 70 ml | 3 | 0.000 | 0.007 | 0.012 | 0.017 |
| | 140 ml | 1 | 0.001 | 0.012 | 0.019 | 0.025 |
| | 280 ml | 5 | 0.001 | 0.017 | 0.028 | 0.038 |
| Regen | 35 ml | 9 | 0.000 | 0.014 | 0.025 | 0.034 |
| | 70 ml | 10 | 0.000 | 0.004 | 0.008 | 0.010 |
| | 140 ml | 11 | 0.001 | 0.005 | 0.010 | 0.011 |
| | 280 ml | 12 | 0.001 | 0.004 | 0.010 | 0.011 |

8.4 Hochrechnungen für die Lysimeteranlage Horw

Tabelle 63: Hochrechnung des Partikelaustrages und der Schwermetallausträge in partikulärer Form.

| Zeit Horw | Beregnung | Partikelaustrag | Partikelaustrag | kumulativer Partikelaustrag | davon Cu | davon Zn | davon Pb | total metallischer Anteil |
|--------------|-----------|-----------------|-----------------|--------------------------------|-------------|-------------|-------------|------------------------------|
| [d] | [l] | [g/l] | [g] | [g] | [g] | [g] | [g] | [g] |
| 7.9 | 467 | 0.032 | 15.1 | 15.12 | 0.001 | 0.001 | 0.004 | 0.006 |
| 15.8 | 934 | 0.031 | 14.6 | 30 | 0.001 | 0.001 | 0.004 | 0.006 |
| 23.7 | 1401 | 0.030 | 14.0 | 44 | 0.001 | 0.001 | 0.004 | 0.006 |
| 31.6 | 1868 | 0.029 | 13.5 | 57 | 0.001 | 0.001 | 0.003 | 0.005 |
| 63.1 | 3736 | 0.025 | 46.0 | 103 | 0.002 | 0.004 | 0.012 | 0.018 |
| 94.7 | 5604 | 0.021 | 38.6 | 142 | 0.002 | 0.004 | 0.010 | 0.015 |
| 126.3 | 7473 | 0.017 | 31.7 | 174 | 0.002 | 0.003 | 0.008 | 0.013 |
| 157.8 | 9341 | 0.014 | 25.4 | 199 | 0.001 | 0.002 | 0.006 | 0.010 |
| 189.4 | 11209 | 0.011 | 19.7 | 219 | 0.001 | 0.002 | 0.005 | 0.008 |
| 221.0 | 13077 | 0.008 | 14.6 | 233 | 0.001 | 0.001 | 0.004 | 0.006 |
| 252.6 | 14945 | 0.005 | 10.0 | 243 | 0.001 | 0.001 | 0.003 | 0.004 |
| 284.1 | 16813 | 0.003 | 6.1 | 249 | 0.000 | 0.001 | 0.002 | 0.002 |
| 315.7 | 18681 | 0.001 | 2.7 | 252 | 0.000 | 0.000 | 0.001 | 0.001 |
| 347.3 | 20550 | 0.000 | -0.1 | 252 | 0.000 | 0.000 | 0.000 | 0.000 |

8.5 Ursprüngliches Konzept der Diplomarbeit

8.5.1 Fragestellung

Wie verhalten sich Schwermetalle in einem frisch geschütteten Boden in Bezug auf ihr Auswasch- und Verlagerungsverhalten? Diese Frage soll anhand der Lysimeter-Versuche mit der Lysimeteranlage Horw geklärt werden. Dazu sind Vorversuche nötig, die eine mögliche Partikel auswaschung und somit Verstopfung der Drainage untersuchen. Des Weiteren soll festgestellt werden, welche äusserlichen Parameter den grössten Einfluss auf das Auswaschverhalten haben.

8.5.2 Zeitraum

Die Diplomarbeit beginnt am 29. März 2005 und dauert 4 Monate. Dabei ist vorgesehen die Laborversuche von April bis Juni durchzuführen, der Juli dient der Auswertung und Verfassung der Arbeit.

8.5.3 Ort

Die Laborarbeiten finden entweder auf dem Hönningerberg oder am ITÖ in Schlieren statt (ist noch festzulegen).

8.5.4 Vorgehen

Die Arbeit wird in drei Teilen ausgeführt:

- A) Der erste prüft die Auswaschung von Partikeln, da die Gefahr besteht, dass die Drainagerohre der Lysimeteranlage verstopft werden und dann der Versuch abgebrochen werden muss.

- B) Der zweite soll die Beeinflussbarkeit der Mobilität von Schwermetallen durch Veränderung verschiedener Parameter untersuchen. Dies soll Ideen für Modifikationen in den Versuchen mit der Lysimeteranlage geben, sowie eine grobe Abschätzung der zu erwartenden Zeiträume möglich machen.
- C) Der dritte Teil verbindet die ersten zwei Teile, indem drei auszuwählende Varianten der Modifikationen in den Säulenlysimetern erprobt werden.

Alle Versuche werden mit Bodenmaterial aus dem Mittelstreifen der Autobahn N2 Luzern-Horw durchgeführt, der neben der Lysimeteranlage gelagert ist.

Teil A: Auswaschung von Partikeln aus dem Boden

Das Auswaschverhalten von Partikeln aus dem Boden soll mit Labor-Lysimetern, also anhand von Säulenversuchen festgestellt werden. Dabei kommen Säulenlysimeter zum Einsatz, die dem grossen Lysimeter in ihrer Bauart möglichst ähnlich sein sollten (Bild 10). Sie bestehen aus einer Kunststoff Röhre mit 0.15 m Durchmesser und haben eine Höhe von 1.20 m. Die Röhren werden in ein Kunststoffbecken einzementiert. Direkt über dem Fundament werden sie von einer geschlitzten Drainageleitung durchstossen, welche einen Durchmesser von 0.095 m hat und an der unteren Seite abgeflacht ist. Dieselben Drainagerohre werden auch in Luzern verwendet. Die Drainage hat eine Neigung von 3% und ist mit Quarzsand umgeben, der bis zu einer Höhe von 0.12 m reicht. Die Enden werden mit Baumwachs abgedichtet. Auf den Quarzsand wird Bodenmaterial von einem Meter Höhe (oder 0.8m wie in Luzern?) aufgeschüttet. Dies entspricht ca. 0.24 m^3 oder 24 l, was eine ungefähre Bodenmenge von 40 kg ergibt.

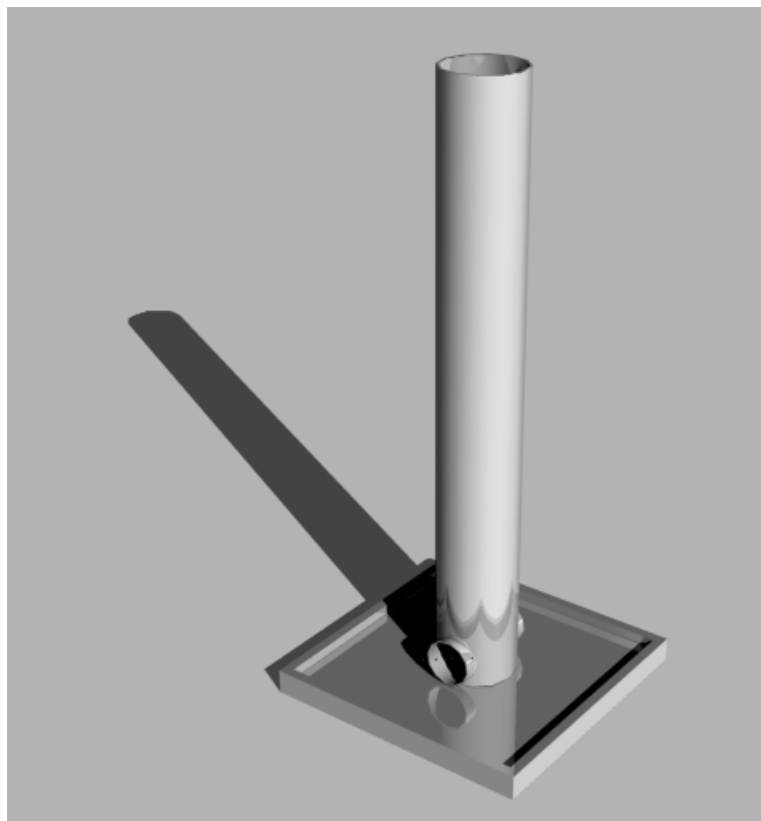


Bild 10: Versuchsanordnung der Säulenlysimeter.

Alle Versuche werden in dreifacher Ausführung gemacht um einen Mittelwert und eine Standardabweichung bilden zu können. Die 3 Säulenlysimeter werden mit dem Boden vom Mittelstreifen befüllt. Nach der Befüllung dürfen sie nicht mehr bewegt werden, da sich sonst Verdichtungen ergeben könnten.

Anschliessend wird mit einer Spritzkanne Wasser daraufgeschüttet, also Regen simuliert. Die Wassermenge wird anhand der Tagesmittelwerte der Niederschläge in Luzern festgestellt (ca.10 – 20 mm, siehe Meteo Schweiz, Daten LU). Der Boden kann zweimal pro Woche (montags und donnerstags) begossen werden, da es ca. drei Tage dauert, bis sich die Feldkapazität eingestellt hat. Jeweils vor der nächsten Beregnung wird das drainierte Wasser aus dem Becken entnommen und auf seinen Partikelgehalt beprobt. Dies kann mittels Sedimentation (Pipettmethode), Aerometer (über die Dichte) oder durch eine Trübungsmessung (UV/VIS Spektrometrie) geschehen. Da vor allem der Partikelaustrag an sich interessiert, wird der Schwermetallaustrag durch die Partikel nur bei der ersten und letzten Beregnung ermittelt (Filterung der Suspension und anschliessende Analyse der Feststoffe durch XRF (Röntgenfluoreszenz), AAS (Atom-Absorptions-Spektrometrie) oder Totalaufschluss).

Die Dichte des Bodens zu Beginn und der im Boden verbleibende Wassergehalt am Schluss können durch Wägung des gesamten Säulenlysimeters bestimmt werden. Damit der Aufprall des Wassers und damit verbundene Störungen verhindert werden, könnte auf den Böden nochmals eine Quarzsandschicht aufgebracht werden. Dies entspräche allerdings nicht den Bedingungen, die in Luzern gegeben sind.

Teil B: Veränderung der Mobilität von Schwermetallen

Diese Versuche werden als Batchexperimente ausgeführt. Das heisst, dass eine gewisse Menge Bodenmaterial (wahrscheinlich zwischen 20 und 50 gr. des auf 2 mm gesiebten Bodens) mit einer Lösung aufgeschlämmt wird, die in gewissen Parametern modifiziert wurde. Die so hergestellte Suspension wird eine bestimmte Zeit geschüttelt. Anschliessend wird der in die Lösung übergegangene Anteil der Schwermetalle ermittelt. Dies geschieht mittels eines Totalaufschlusses oder AAS. Alle Versuche werden mit drei Wiederholungen durchgeführt.

Die Lösungen unterscheiden sich durch ihren pH-Wert (simuliert z.B. sauren Regen), ihren Elektrolyt-Gehalt (z.B. Enteisung der Strassen durch Na-, Mg- oder Ca-Chlorid) und den Gehalt an organischen Säuren (bei Pflanzenbewuchs).

Die drei pH-Werte werden 3.5, 5 und 7.5 sein, die Konzentrationen der Elektrolyte und organischen Säuren, sowie die exakten Elemente sind noch zu bestimmen. Bei je drei unterschiedlich gewählten Werten der drei Parameter ergeben sich 27 verschiedene Lösungen.

Teil C: Modifikationen der Säulenlysimeter

Zum Abschluss werden drei Versionen der verschiedenen Lösungen ausgewählt (je nach Resultat ist zu bestimmen welche Lösung), die auf die Säulenlysimeter aufgebracht werden.

Danach wird wiederum der Austrag der Schwermetalle in Lösung und an den Partikeln bestimmt.

8.5.5 Benötigtes Material

Zu A: Säulenlysimeter

- 3 Auffangbecken
- 3.60 m Kunststoff Rohr, 15 cm Durchmesser
- 0.9 m geschlitztes Drainagerohr, 0.95 cm Durchmesser
- Zement
- Ca. 0.06 m³ Quarzsand
- Ca. 120 kg Bodenmaterial des Mittelstreifens
- UV/VIS-Spektrometrie-Maschine

Zu B: Batchversuche

- Benötigte Chemikalien zur Einstellung der Lösungen
- Gefässe (Grösse noch zu bestimmen) zum Aufschlännen
- Schüttelmaschine
- XRF, AAS oder Totalaufschluss
- Ca. 1.5 kg 2 mm gesiebtetes Bodenmaterial